

con. US 5,500,154

For more records, click the Records link at page end.

To change the format of selected records, select format and click Display Selected.

To print/save clean copies of selected records from browser click Print/Save Selected.

To have records sent as hardcopy or via email, click Send Results.

 Select All  
 Clear Selections

Print/Save Selected

Send Results

 Format  
 Display Selected  
 Free
2.  1/5/2 DIALOG(R)File 352:Derwent WPI (c) 2003 Thomson Derwent. All rights reserved.

010674025

WPI Acc No: 1996-170979/199617

Related WPI Acc No: 2002-239173

XRAM Acc No: C96-053867

Detergent compsn. for washing e.g. laundry giving longer perfume retention - contains enduring perfume largely free of halogenated fragrance and nitromusk(s) and surfactant system

Patent Assignee: PROCTER &amp; GAMBLE CO (PROC )

Inventor: BACON D R; TRINH T

Number of Countries: 027 Number of Patents: 010

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicant No	Kind	Date	Week	
US 5500154	A	19960319	US 94326456	A	19941020	199617	B
WO 9612786	A1	19960502	WO 95US13581	A	19951012	199623	
EP 787177	A1	19970806	EP 95938835	A	19951012	199736	
			WO 95US13581	A	19951012		
BR 9509488	A	19971014	BR 959488	A	19951012	199747	
			WO 95US13581	A	19951012		
MX 9702885	A1	19970701	MX 972885	A	19970418	199827	
JP 10507789	W	19980728	WO 95US13581	A	19951012	199840	
			JP 96514071	A	19951012		
CA 2202507	C	20010731	CA 2202507	A	19951012	200147	
			WO 95US13581	A	19951012		
MX 199763	B	20001124	MX 972885	A	19951012	200215	
PH 1199551519	B	19991108	PH 51519	A	19951018	200264	
CN 1169749	A	19980107	CN 95196737	A	19951012	200321	
			WO 95US13581	A	19951012		

Priority Applications (No Type Date): US 94326456 A 19941020

Cited Patents: EP 325457; EP 332260; EP 334666; EP 430315; EP 545556; WO 9208780

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

US 5500154 A 17 C11D-003/386

WO 9612786 A1 E 46 C11D-003/50

Designated States (National): BR CA CN FI JP MX NO VN

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

EP 787177 A1 E C11D-003/50 Based on patent WO 9612786

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU NL PT SE

BR 9509488 A C11D-003/50 Based on patent WO 9612786

MX 9702885 A1 C11D-003/50

JP 10507789 W 57 C11D-003/50 Based on patent WO 9612786

CA 2202507 C E C11D-003/50 Based on patent WO 9612786

MX 199763 B C11D-003/386

PH 1199551519 B C11D-003/50

CN 1169749 A C11D-003/50 Based on patent WO 9612786

Abstract (Basic): US 5500154 A

A detergent compsn. comprises: (a) 0.001-10 wt. % of an enduring perfume compsn. selected from Perfume a consisting of benzyl salicylate, ethylene brassylate, Galoxide-50%, hexyl cinnamic aldehyde, and tetrahydrolinalool; or Perfume B consisting of benzyl acetate, benzyl salicylate Coumarin, ethylene brassylate, Galoxide-50%, hexyl

cinnamic aldehyde, linalyl, methyl dihydro isojasmonate, gamma -n-methyl ionone, patchouli alcohol and tetrahydrolinalool; and (b) 0.01-95% of a surfactant system.

Also claimed is a method of laundering fabrics by bringing them into contact with an aq. medium contg. an effective amt. of the detergent compsn. given by parts (a)-(b).

Pref. the compsn. contains 0.005-5 wt. % of enduring perfume, 5-85% of surfactant, and 1 wt. % of detergency builder. The liq. compsn. contains a carrier selected from water, 1-4C monohydric alcohols, 2-6C polyhydric alcohols and/or liq. polyalkylene glycols. The surfactant system comprises a mixt. of anionic and nonionic detergents surfactants. It is selected from alkyl benzene sulphonates, alkyl ester sulphonates, alkyl ethoxylates, alkyl phenol alkoxylates, alkylpolyglucosides, alkyl sulphates, alkyl ethoxy sulphate and/or secondary alkyl sulphates. The detergent compsn. also contains adjunct ingredients selected from bleaches, bleach activators, suds suppressors, enzyme stabilisers, polymeric dispersing agents, dye transfer inhibitors and/or soil release agents. The density of the compsn. is at least 650 g/l.

USE - As a detergent compsn. for washing eg. fabrics.

ADVANTAGE - The compsns. effectively retain perfumes which remain on the laundry for a longer period of time.

Dwg. 0/0

Title Terms: DETERGENT; COMPOSITION; WASHING; LAUNDER; LONG; PERFUME; RETAIN; CONTAIN; PERFUME; FREE; HALOGENATED; FRAGRANCE; NITRO; MUSK; SURFACTANT; SYSTEM

Derwent Class: A97; D25; E19

International Patent Class (Main): C11D-003/386; C11D-003/50

File Segment: CPI

Derwent WPI (Dialog® File 352): (c) 2003 Thomson Derwent. All rights reserved.

---

<input checked="" type="checkbox"/> Select All	<input type="checkbox"/> Clear Selections	<input type="checkbox"/> Print/Save Selected	<input type="checkbox"/> Send Results	<input type="checkbox"/> Display Selected	Format
					<input type="checkbox"/> Free

© 2003 Dialog, a Thomson business

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平10-507789

(43)公表日 平成10年(1998)7月28日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 11 D 3/50

C 11 D 3/50

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 57 頁)

(21)出願番号 特願平8-514071  
 (86) (22)出願日 平成7年(1995)10月12日  
 (85)翻訳文提出日 平成9年(1997)4月21日  
 (86)国際出願番号 PCT/US95/13581  
 (87)国際公開番号 WO96/12786  
 (87)国際公開日 平成8年(1996)5月2日  
 (31)優先権主張番号 08/326, 456  
 (32)優先日 1994年10月20日  
 (33)優先権主張国 米国(US)  
 (81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,  
 DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M  
 C, NL, PT, SE), BR, CA, CN, FI, J  
 P, MX, NO, VN

(71)出願人 ザ、プロクター、エンド、ギャンブル、カ  
 ンパニー  
 アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナチ、  
 ワン、プロクター、エンド、ギャンブル、  
 ブラザ(番地なし)  
 (72)発明者 ベイコン, デニス レイ  
 アメリカ合衆国オハイオ州、ミルフォー  
 ド、レイントリー、ドライブ、1086  
 (72)発明者 トリン, トアン  
 アメリカ合衆国オハイオ州、メインビル、  
 クリークウッド、レイン、8671  
 (74)代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外3名)

(54)【発明の名称】持続性香料を含有した洗剤組成物

(57)【要約】

有効な持続性香料組成物を含有した洗剤組成物が提供さ  
 れる。具体的には、洗剤組成物は、約250°C以上の通  
 常標準圧力で測定されたB. P. と、約1000以上の  
 オクタノール/水分配係数Pを有する、即ち約3以上の  
 10gP又は計算10gPを有することで特徴付けられ  
 る持続性香料成分少くとも約70%を含む香料組成物を  
 含んでなる。香料はハロゲン化芳香物質とニトロムスク  
 を実質上含まない。組成物は、好ましくはアニオン系及  
 び/又はノニオン系洗浄界面活性剤を含んだ洗浄界面活  
 性剤系約0.01~約95%も含有している。組成物は  
 顆粒、液体、ペースト、固形品等の形態をとることがで  
 きる。

## 【特許請求の範囲】

1. (A) 約0.001～約10重量%、好ましくは約0.005～約5%、更に好ましくは約0.01～約3%の持続性香料組成物と (B) 約0.01～約9.5重量%、好ましくは約5～約8.5%、好ましくは約3～約3.0%、更に好ましくは約5～約2.2%の界面活性剤系を含んでなる洗剤組成物。 2. 液体形態であつて、水、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>一価アルコール、C<sub>2</sub>～C<sub>6</sub>多価アルコール、液体ポリアルキレングリコール及びそれらの混合物からなる群より選択されるキャリアを含んでなる、請求項1に記載の組成物。 3. 持続性香料組成物がC<sub>10</sub>g P ≥ 3.0及び沸点 ≥ 250°Cの成分を少くとも約7.0重量%、好ましくは少くとも約7.5%、更に好ましくは少くとも約8.0%、更に一層好ましくは少くとも約8.5%有している、請求項1又は2に記載の組成物。

4. 界面活性剤系が、好ましくは少くとも5.0重量%のレベルでアニオン系洗浄界面活性剤を含んでいる、請求項1～3のいずれか一項に記載の組成物。 5.

界面活性剤系が好ましくは約1～約3.0%のレベル、更に好ましくは約1.2～約2.5%のレベルでアニオン系及びノニオン系洗浄界面活性剤の混合物からなり、更に一層好ましくは組成物が上記洗浄界面活性剤以外で泡立たせる界面活性剤約0.05～約2.0%を含有している、請求項1～4のいずれか一項に記載の組成物。 6.

持続性香料組成物がアリルシクロヘキサンプロピオネート、アンブレットリド、安息香酸アミル、ケイ皮酸アミル、アミルシンナムアルデヒド、アミルシンナムアルデヒドジメチルアセタール、サリチル酸イソアミル、オーランチオール、ベンゾフェノン、サリチル酸ベンジル、p-tert-ブチルシクロヘキシルアセテート、イソブチルキノリン、β-カリオフィレン、カジネン、セドロール、酢酸セドリル、ギ酸セドリル、ケイ皮酸シンナミル、サリチル酸シクロヘキシル、シクラメンアルデヒド、ジヒドロイソジャスモネット、ジフェニルメタン、ジフェニルオキシド、ドデカラクトン、イソEスーパー、エチレンブラシレート、エチルメチルフェニルグリシデート、エチルウンデシレネート、エキサルトリド、ガラキソリド、ゲラニルアントラニレート、ゲラニルフェニルアセテート、ヘキサデカノリド、サリチル酸ヘキセニル、ヘキシルシンナムアルデヒド、サリチル酸ヘキシル、α-イロン、リリアール(p-t-ブシナール)、安息香酸リナリル、2-メトキシナフタレン、メチルジヒドロジャスモン、γ-n-メチルヨノン、ムスクインダノン、ムスクケトン、ムスクチベチ、ミリスチシン、オキサヘキサデカノリド-10、オキサヘキサデカノリド-11、パチョリアルコール、ファントリド、フェニルエチルベンゾエート、フェニルエチルフェニルアセテート、フェニルヘプタノール、フェニルヘキサンオール、α-サンタロール、チベトリド、δ-ウンデカラクトン、γ-ウンデカラクトン、酢酸ベチベリル、ヤラ

ヤラ、ヤランジーン及びそれらの混合物からなる群より選択される物質少くとも7.0%を含有している、請求項1～5のいずれか一項に記載の組成物。 7. アルキルベンゼンスルホネート、アルキルエステルスルホネート、アルキルエトキシレート、アルキルフェノールアルコキシレート、アルキルポリグルコシド、アルキルサルフェート、アルキルエトキシサルフェート、二級アルキルサルフェート及びそれらの混合物からなる群より選択される界面活性剤約1～約5.5%を更に含んでいる、請求項1～6のいずれか一項に記載の洗剤組成物。 8.

少くとも約1重量%の洗浄ビルダーを更に含んでいる、請求項7に記載の洗剤組成物。 9. 漂白剤、漂白活性剤、起泡抑制剤、酵素安定剤、ポリマー分散剤、染料移動阻止剤、汚れ放出剤及びそれらの混合物からなる群より選択される補助成分を更に含んでいる、請求項7又は8に記載の洗剤組成物。 10. 組成物が凝集物形態であり、洗剤組成物の密度が少くとも約6.50g/1である、請求項1～9のいずれか一項に記載の洗剤組成物。 11. 組成物が固形洗剤の形態である、請求項1～9のいずれか一項に記載の洗剤組成物。 12.

組成物が液体形態である、請求項1～9のいずれか一項に記載の洗剤組成物。 13. 請求項1～12のいずれか一項に記載された洗剤組成物の有効量を含有した水性媒体と布帛を接触させるステップからなる、布帛の洗濯方法。

## 【発明の詳細な説明】

持続性香料を含有した洗剤組成物 発明の分野 本発明は、一般的に、有効な持続性香料を含有した洗剤組成物に関する。これらの組成物は、布帛に永続的(substantive)である天然及び/又は合成誘導(derived)香料を含有している。これらの組成物は処理された布帛で良い香料付着性を發揮し、こうして洗濯プロセス中に失われる香料を最少に抑える。本発明の洗剤組成物は液体、顆粒又は固形洗濯組成物として処方することができる。 発明の背景 クリーニング製品中の香料は嗅覚的な美的効果を發揮し、清潔さのシグナルとして働く。これらはこれら製品で特に重要な機能である。布帛でデリバリー有効性と持続性の双方を改善させる努力が続けられている。クリーニングプロセス中に、実質量の香料が洗浄水及び/又はすぎ水及び/又は後の乾燥で失われる。いかなる香料も最少量の物質で最大効果を發揮し、その物質ができるだけ安全かつ無刺激性であることが、極めて重要である。

香料業者は、通常経験により、“永続性”及び/又は非刺激性である一部の具体的な香料成分について何らかの知識を有している。永続性香料成分とは、クリーニングプロセスで布帛に有効に付着して、後で乾燥された布帛において正常な嗅覚の鋭さを有する人々により検出しうる、香気化合物である。どんな香料成分が永続性であるかという知識にはむらがあって、不完全である。本発明の目的は、有効に留められ、最少量

の物質で美的効果を長期間にわたり洗濯物上に保ち、クリーニング、すすぎ及び／又は乾燥ステップで喪失及び／又は浪費されない、持続性香料を含有したクリーニング組成物を提供することである。できるかぎり無刺激性である香料を提供することも目的である。 発明の要旨

本発明は、最少量の物質（“持続性香料”）で長期持続性の美的効果を発揮する、香料を含有した洗濯洗剤組成物に関する。その最も広い面において、本発明は洗浄効果を発揮する界面活性剤系と一緒に、本明細書で定義される持続性香料組成物の有効量を含有した洗剤組成物に関する。本発明の洗剤で使用に適した多数の香料処方物は、後記のような公知の香料又は芳香成分から製造できる。本明細書で用いられるすべてのパーセンテージ、比率及び割合は、他で指摘されないかぎり重量により、すべての数値はおよそである。本明細書で引用された特許及び刊行物を含めたすべての文献は、参考のため本明細書に組み込まれる。本発明には、持続性香料を含有した洗剤組成物と、汚れた布帛の洗濯方法を含む。その方法は、本明細書で記載されたような洗剤組成物の有効量を含有した水性媒体と汚れた布帛を接触させるステップからなる。本発明の様々な態様において、汚れた布帛を手洗いするに適した顆粒、液体及び固形洗濯組成物が提供される。 発明の具体的な説明 本発明は、好ましくは、組成物の重量で：(A) 約0.001～約10重量%、好ましくは約0.005～約5%、更に好ましくは約0.01～約3%の持続性香料組成物と(B) 約0.01～約95%、好ましくは約5～約85%、更に好ましくは約3～約30%、更に一層好ましくは約5～約22%の界面活性剤系を含んでなる洗剤組成物に特に関する。

A. 持続性香料組成物 洗濯洗剤組成物は、当業界において一般的に、洗濯プロセス中に環境に、特に清潔な洗濯物に良い香気を与るために、香料を含有している。これらの慣用的香料組成物は、永続性もやや考慮して、主にそれらの香気の特質から通常選択される。本明細書で開示されるような持続性香料成分は、洗濯洗剤組成物中に処方され、実質的に付着されて、すすぎ及び／又は乾燥ステップ中ずっと洗濯物上に留まる。これらの持続性香料成分は浪費される物質を最少に抑えながら、なお消費者が評価する良い審美性を発揮する。持続性香料成分は、その沸点(B. P.)と、そのオクタノール／水分配係数(P)により特徴付けられる。香料成分のオクタノール／水分配係数は、オクタノール中と水中との間におけるその平衡濃度の比率である。本発明の香料成分は約250℃以上、好ましくは約260℃以上の通常標準圧力で測定されたB. P.と、約1000以上のオクタノール／水分配係数Pを有している。本発明の香料成分の分配係数は高い値を有しているため、それらは基数10のそれらの対数、 $\log P$ の形でより便宜的に示される。このため、本発明の香料成分は約3以上、好ましくは約3.1以上、更に一層

10 20 30 40 50

好ましくは約3.2以上の $\log P$ を有している。多くの香料成分の沸点は、参考のため本明細書に組み込まれる、例えば“Perfume and Flavor Chemicals(Aroma Chemicals)”, Steffen Arctander, 著者発行, 1969で示されている。多くの香料成分の $\log P$ が報告されている：例えばDaylight Chemical Information Systems, Inc. (Daylight CIS), Irvine, Californiaから入手できるPomona 92データベースではオリジナル文献の引用と一緒に多くを含んでいる。しかしながら、 $\log P$ 値はDaylight CISから入手できる“CLOGP”プログラムにより計算すると最も便利である。このプログラムでは、それらがPomona 92データベースで利用できるとき、実験 $\log P$ 値についても掲載している。“計算 $\log P$ ”(C $\log P$ )はHansch & Leoのフラグメントアプローチにより決定される(cf., A. Leo in Comprehensive Medicinal Chemistry, Vol. 4, C. Hansch, P. G. Sammons, J. B. Taylor & C. A. Ramsden, Eds., p. 295, Pergamon Press, 1990、参考のため本明細書に組み込まれる)。フラグメントアプローチは各香料成分の化学構造に基づいており、原子の数及びタイプ、原子結合と化学結合について考慮している。この物理化学的性質について最も信頼できて広く用いられる推定値であるC $\log P$ 値は、本発明で有用な香料成分の選択に際して、実験 $\log P$ 値の代わりに用いられることが好ましい。このため、約250℃以上のB. P. と約3以上のC $\log P$ 又は実験 $\log P$ を有する成分から構成される香料組成物が洗濯洗剤組成物で用いられるとき、その香料は布帛上で非常に効果的に付着して、すすぎ及び乾燥ステップ後も永続性を留めている。しかも、意外なことに、これらの同様な香料組成物は皮膚に対して非常にマイルドで、比較的無刺激性である。表1は本発明の洗濯洗剤組成物で有用な持続性香料成分の一部非制限例について示している。本発明の持続性香料組成物は、少くとも約3種の異なる持続性香料成分、更に好ましくは少くとも約4種の異なる持続性香料成分、更に一層好ましくは少くとも約5種の異なる持続性香料成分を含有している。更に、本発明の持続性香料組成物は、少くとも約70wt%の持続性香料成分、好ましくは少くとも約75wt%の持続性香料成分、更に好ましくは少くとも約80wt%の持続性香料成分、更に一層好ましくは少くとも約85wt%の持続性香料成分を含有している。本発明の洗濯洗剤組成物は約0.001～約10%、好ましくは約0.005～約5%、更に好ましくは約0.01～約3%、更に一層好ましくは約0.02～約2%の持続性香料組成物を含有している。香料業界では、無香気であるか又は非常にかすかな香気を有する一部の物質も希釈剤又はエキステンダーとして用いられる。これら物質の非制限例はジプロピレングリコール、ジエチルフタレート、トリエチルシトレイト、イソプロピルミリストート及びベンジルベンゾエートである。これらの物質は、例えば一部の固

体又は粘稠香料成分を溶解又は希釈して、例えは取扱い及び／又は処方を改善させるか、あるいは例えは蒸気圧を減少させることで揮発性成分を安定化させるために用いられる。これらの物質は本発明の持続性香料組成物の規定／処方上重要でない。本発明の洗濯処理組成物で最少に抑えるべき非持続性香料成分は、約250℃未満のB. P. を有するか、又は約3.0未満の $\log P$  (又は $C \log P$ ) を有するか、あるいは約250℃未満のB. P. と約3.0未満の $\log P$  (又は $C \log P$ ) ) を有するものである。表2は非持続性香料成分の一部10非制限例について示す。一部の特別な洗濯組成物では、一部の非持続性香料成分が例えは製品臭を改善するために少量で用いられる。しかしながら、浪費を最少に抑えるために、本発明の持続性香料組成物は約30wt%未満の非持続性香料成分、好ましくは約25wt%未満の非持続性香料成分、更に好ましくは約20wt%未満の非持続性香料成分、更に一層好ましくは約15wt%未満の非持続性香料成分を含有している。

表1  
持続性香料成分の例

香料成分	大体の	
	B P (℃)	$C \log P$
BP > 250℃及び $C \log P > 3.0$		
アリルシクロヘキサンプロピオネット	267	3.935
アンブレットリド	300	6.261
安息香酸アミル	262	3.417
ケイ皮酸アミル	310	3.771
アミルシナムアルデヒド	285	4.324
アミルシナムアルデヒドジメチルアセタール	300	4.033
サリチル酸イソアミル	277	4.601

オーランチオール	450	4.216
ベンゾフェノン	306	3.120
サリチル酸ベンジル	300	4.383
β-ヒル-ブチルシクロヘキシルアセテート	+250	4.019
イソブチルキノリン	252	4.193
β-カリオフィレン	256	6.333
カジネン	275	7.346
セドロール	291	4.530
酢酸セドリル	303	5.436
ギ酸セドリル	+250	5.070
ケイ皮酸シンナミル	370	5.480
サリチル酸シクロヘキシル	304	5.265
シクラメンアルデヒド	270	3.680
ジヒドロイソジャスモネット	+300	3.009
ジフェニルメタン	262	4.059
ジフェニルオキシド	252	4.240
ドテカラクトン	258	4.359
イソEスーパー	+250	3.455
エチレンブラシレート	332	4.554
エチルメチルフェニルグリシデート	260	3.165
エチルウンデシレート	264	4.888
ニキサルトリド	280	5.346
ガラキソリド	+250	5.482
ゲラニルアントラニレート	312	4.216
ゲラニルフェニルアセテート	+250	5.233
ヘキサデカノリド	294	6.805
サリチル酸ヘキセニル	271	4.716
ヘキシルシンナムアルデヒド	305	5.473
サリチル酸ヘキシル	290	5.260
α-イロン	250	3.820
リリアール (p-t-ブシナール)	258	3.858
安息香酸リナリル	263	5.233
2-メトキシナフタレン	274	3.235
メチルジヒドロジャスモン	+300	4.843
γ-n-メチルヨノン	252	4.309
ムスクイソムノン	+250	5.458
ムスクケトン	MP=137℃	3.014
ムスクチベチ	MP=136℃	3.831
ミリスチシン	276	3.200
オキサヘキサデカノリド-10	+300	4.336
オキサヘキサデカノリド-11	MP=35℃	4.336
パチョリアルコール	285	4.530
ファントリド	288	5.977
フェニルエチルベンゾエート	300	4.058
フェニルエチルフェニルアセテート	325	3.767
フェニルヘプタノール	261	3.478
フェニルヘキサノール	258	3.299
α-サンタロール	301	3.800
チベトリド	280	6.246
δ-ウンデカラクトン	290	3.830
γ-ウンデカラクトン	297	4.140
酢酸ペチベリル	285	4.882
ヤラヤラ	274	3.235
ヤランジーン	250	6.268

(a) M. P. は融点である；これらの成分は250℃以上のB. P. を有している。

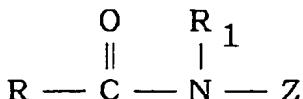
表2

香料成分	大体の	BP (°C)	(a)	C log P
BP < 250°C 及び C log P < 3.0				
ベンズアルデヒド	179			1.480
酢酸ベンジル	215			1.960
1-カルボン	231			2.083
ゲラニオール	230			2.649
ヒドロキシトロネラール	241			1.541
シス-ジャスモン	248			2.712
リナロール	198			2.429
ネロール	227			2.649
フェニルエチルアルコール	220			1.183
α-テルピネオール	219			2.569
BP > 250°C 及び C log P < 3.0				
クマリン	291			1.412
オイゲノール	253			2.307
イソオイゲノール	266			2.547
インドール	254 分解			1.142
ケイ皮酸メチル	263			2.620
メチルジヒドロジャスマモネット	+300			2.275
メチルβ-メチルアントラニレート	256			2.791
β-メチルナフチルケトン	300			2.275
δ-ノナラクトン	280			2.760
バニリン	285			1.580
BP < 250°C 及び C log P > 3.0				
酢酸イソボルニル	227			3.485
カルバクロール	238			3.401
α-シトロネロール	225			3.193
p-シメン	179			4.068
ジヒドロミルセノール	208			3.030
酢酸ゲラニル	245			3.715
d-リモネン	177			4.232
酢酸リナリル	220			3.500
ペルテニックス	232			4.060

洗剤組成物で使用に適した香料は公知の芳香成分から処方でき、環境適合性を高める目的だと、香料はハロゲン化芳香物質とニトロムスクを実質上含まないことが好ましい。 B. 洗浄界面活性剤 洗剤組成物は約0.01～約9.5%、好ましくは約5～約8.5%、更に好ましくは約3～約3.0%、更に一層好ましくは約5～約2.2%の界面活性剤系を含んでいる。利用される洗浄界面活性剤はアニオン系、ノニオン系、双極性、両性又はカチオン系タイプでも、あるいはこれらタイプの適合性混合物からなっていてもよい。本発明で有用な洗浄界面活性剤は、1972年5月23日付で発行されたNorrisの米国特許第3,664,961号、1975年12月30日付で発行されたLaughlinらの米国特許第3,919,678号、1980年9月16日付で発行されたCockrellの米国特許第4,222,905号及び1980年12月16日付で発行されたMurphyの米国特許第4,239,659号明細書で記載されている。これらすべての特許が参考のため本明細書に組み込まれる。界面活性剤の中では、アニオン系及びノニオン系が好ましく、アニオン系が最も好ましい。このような好ましいアニオン系界面活性剤は、それ自体がいくつかの異なるタイプからなる。例えば、高級脂肪酸の水溶性塩、即ち“石鹼”が本組成物で有用なアニオン系界面活性剤である。これには、約8～約24の炭素原子、好ましくは約12～約18の炭素原子を有した高級脂肪酸のナトリウム、カリウム、アンモニウム及びアルキロールアンモニウム塩のよ

うなアルカリ金属石鹼がある。石鹼は油脂の直接ケン化によるか又は遊離脂肪酸の中和により作られる。ココナツ油及び獸脂から誘導される脂肪酸の混合物のナトリウム及び/又はカリウム塩、即ちナトリウム及び/又はカリウム獸脂及び/又はココナツ石鹼が特に有用である。高い起泡性が望まれるならば、分岐鎖C<sub>10</sub> - C<sub>16</sub>石鹼が使用できる。本発明で使用に適した追加アニオン系界面活性剤には、炭素原子約10～約20のアルキル基とスルホン酸又は硫酸エステル基とをそれらの分子構造中に有した有機硫酸反応生成物の水溶性塩、好ましくはアルカリ金属、アンモニウム及び/又はアルキロールアンモニウム塩がある（“アルキル”という用語の中にはアシル基のアルキル部分も含まれる）。合成界面活性剤のこのグループの例は、a) ナトリウム、カリウム及び/又はエタノールアミンアルキルサルフェート、特に高級アルコール (C<sub>10</sub> - C<sub>18</sub> 炭素原子) を硫酸化することにより得られたもの、例えば一級、分岐鎖及び/又はランダムC<sub>10</sub> - C<sub>20</sub>アルキルサルフェート（“AS”）[このようなアルキルサルフェートには、式CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub> (CHOSO<sub>3</sub><sup>-</sup> M<sup>+</sup>) CH<sub>3</sub>及びCH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub> (CHOSO<sub>3</sub><sup>-</sup> M<sup>+</sup>) CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (x及び(y+1)は少くとも約7、好ましくは少くとも約9の整数であり、Mは水溶性カチオン及び/又は、特にナトリウムである)のC<sub>10</sub> - C<sub>18</sub>二級(2, 3)アルキルサルフェートと、オレイルサルフェートのような不飽和サルフェートを含む]を含めて獸脂又はココナツ油のグリセリドを還元することにより製造されたもの；b) ナトリウム、カリウム及びエタノールアミンアルキルポリエトキシレートサルフェート、例えばC<sub>10</sub> - C<sub>22</sub>アルキルアルコキシカルボキシカルボキシレート（“AES”）、特にアルキル基が10～18、好ましくは12～18の炭素原子を有して、ポリエトキシレート鎖が1～15、好ましくは1～7つのエトキシレート部分を有したもの；c) アルキル基が直鎖又は分岐鎖配置で約9～約18の炭素原子を有したナトリウム及びカリウムアルキルベンゼンスルホネート、例えば米国特許第2, 220, 099号及び第2, 477, 383号明細書で記載されたタイプのものである。本発明で有用な界面活性剤の他の非制限例には、C<sub>10</sub> - C<sub>18</sub>アルキルアルコキシカルボキシレート（特にE01 - 5エトキシカルボキシレート）、C<sub>10</sub> - C<sub>18</sub>グリセロールエーテル、C<sub>10</sub> - C<sub>18</sub>アルキルポリグリコシド及びそれらの対応硫酸化ポリグリコシドと、C<sub>12</sub> - C<sub>18</sub>α-スルホン化脂肪酸エステルがある。アルキル基中における炭素原子の平均数が約11～13であって、C<sub>11</sub> - C<sub>13</sub> LASと略記される直鎖アルキルベンゼンスルホネートが特に有益である。いわゆる狭いピークのアルキルエトキシレートを含めたC<sub>12</sub> - C<sub>18</sub>アルキルエトキシレート（“AE”）とC<sub>6</sub> - C<sub>12</sub>アルキルフェノールアルコキシレート（特にエトキシレートと混合エトキシレート/プロポキシレート）のような慣用的ノニオン系界面活性剤が使

用できる。好ましいノニオン系界面活性剤は式R<sup>1</sup> (O C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub>OHの場合であり、ここでR<sup>1</sup>はC<sub>10</sub> - C<sub>18</sub>アルキル基又はC<sub>8</sub> - C<sub>12</sub>アルキルフェニル基であり、nは3～約80である。アルコール1モル当たりエチレンオキシド約5～約20モルのC<sub>12</sub> - C<sub>18</sub>アルコールの縮合生成物、例えばアルコール1モル当たり約6.5モルのエチレンオキシドと縮合されたC<sub>12</sub> - C<sub>18</sub>アルコールが特に好ましい。追加の適切なノニオン系界面活性剤には、下記式のポリヒドロキシ脂肪酸アミドがある：



上記式中RはC<sub>9</sub> - C<sub>18</sub>アルキル又はアルケニルであり、R<sup>1</sup>はメチル基であり、Zは還元糖から誘導されるグリシチル又はそのアルコキシル化誘導体である。例はN-メチルN-1-デオキシグルシチルココアミド、N-メチルN-1-デオキシグルシチルオレアミド、C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>N-(3-メトキシプロピル)グルカミド及びC<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>N-メチルグルカミドである。WO9, 206, 154参照。N-プロピル～N-ヘキシルC<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>グルカミドは低起泡性のために使用できる。ポリヒドロキシ脂肪酸アミドの製造方法は知られており、Wilsonの米国特許第2, 965, 576号及びSchwartzの米国特許第2, 703, 798号明細書でみられ、その開示は参考のため本明細書に組み込まれる。アニオン系及びノニオン系界面活性剤の混合物が特に有用である。所望であれば、C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>ベタイン及びスルホベタイン（“スルタイン”）、C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>アミンオキシド等のような慣用的両性界面活性剤も全体の組成物中に含有させることができる。他の慣用的な有用界面活性剤は標準テキストに掲載されている。C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>アルキルアルコキシサルフェート（“A E<sub>x</sub> S”；特にEO1-7エトキシサルフェート）及びC<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>アルキルエトキシレート（“A E”）は本明細書で記載された洗剤にとり最も好ましい。C. 洗浄ビルダー 洗浄ビルダーは、ミネラル硬度のコントロールを助ける上で、本組成物中に場合により含有させることができる。無機及び有機ビルダーが使用できる。ビルダーは粒状土の除去を助けるために布帛洗濯組成物中で典型的に用いられる。ビルダーのレベルは組成物の最終用途及びその望ましい物理的形態に応じて広く変わる。存在するとき、組成物は典型的には少くとも約1%のビルダーを含んでいる。液体処方物は、典型的には約5～約50重量%、更に典型的には約5～約30%の洗浄ビルダーを含む。顆粒処方物は、典型的には約10～約80重量%、更に典型的には約15～約50%の洗浄ビルダーを含む。しかしながら、それ以下又は以上のレベルのビルダーが排除される意味ではない。無機リン含有洗浄ビルダーには、ポリホスフェート（トリポリホスフェート、ピロホスフェート及びガラス質ポリマー・メタホスフェートで例示される）及び/

又はホスホネートのアルカリ金属、アンモニウム及びアルカノールアンモニウム塩があるが、それらに限定されない。リンベースビルダーが使用できる状況下、特に手で洗濯する操作に用いられる固体製品の処方では、周知のナトリウム及び/又はカリウムトリポリホスフェート、ピロホスフェート及び/又はオルトホスフェートのような様々なアルカリ金属ホスフェートが使用できる。エタン-1-ヒドロキシ-1, 1-ジホスホネート及び他の公知ホスホネートのようなホスホネートビルダー（10 例えば、米国特許第3, 159, 581号、第3, 213, 030号、第3, 422, 021号、第3, 400, 148号及び第3, 422, 137号明細書参照）も使用できる。しかしながら、無リン無機ビルダーは一部の地方で必要とされる。適切な無リン無機ビルダーの例には、シリケート、ボレート、フィチン酸、カーボネート（ビカーボネート及びセスキカーボネートを含む）、サルフェート及びアルミノシリケートがある。ナトリウム及びカリウムカーボネート、ビカーボネート、セスキカーボネート、テトラボレート十水和物と、約0.5～約4.0、好ましくは約1.0～約2.4のSiO<sub>2</sub>対酸化アルカリ金属の重量比を有するシリケートが特に好ましい。シリケートビルダーの例は、アルカリ金属シリケート、特に1.6:1～3.2:1範囲のSiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O比を有するものである。参考のため本明細書に組み込まれるCorkillらの米国特許第4, 605, 509号明細書で記載されたような結晶積層シリケートも本発明の洗剤組成物で使用に適している。他の積層ナトリウムシリケートは、1987年5月12日付でH.P.Rieckに発行された米国特許第4, 664, 839号明細書で記載されている。Na SKS-6はHoechstにより販売される結晶積層シリケートの商標名である（一般的に本明細書では“SKS-6”と略記される）。ゼオライトビルダーと異なり、Na SKS-6シリケートビルダーはアルミニウムを含んでいない。Na SKS-6は $\delta$ -Na<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>形態の積層シリケートを有している。それはドイツDE-A-3, 417, 649及びDE-A-3, 742, 043で記載されたような方法により製造できる。SKS-6が本発明で使用上高度に好ましい積層シリケートであるが、他のこのようない積層シリケート、例えば一般式NaMSi<sub>x</sub>O<sub>2x+1</sub>·yH<sub>2</sub>O (Mはナトリウム又は水素であり、xは1.9～4、好ましくは2の数であり、yは0～20、好ましくは0の数である)を有したものも本発明で使用できる。Hoechstによる様々な他の積層シリケートには、 $\alpha$ 、 $\beta$ 及び $\gamma$ 形としてNa SKS-5、Na SKS-7及びNa SKS-11がある。上記のように、 $\delta$ -Na<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (Na SKS-6形) が本発明で使用上最も好ましい。顆粒処方でクリスピニング(Crispening)剤として、酸素漂白剤用の安定剤として及び起泡コントロール系の成分として働く、例えばマグネシウムシリケートのような他のシリケ

ートも有用である。カーボネートビルダーの例は、1973年11月15日付で公開されたドイツ特許出願第2,321,001号明細書で開示されるようなアルカリ土類及びアルカリ金属カーボネートである。アルミノシリケートビルダーは本発明で有用である。アルミノシリケートビルダーはほとんどの現行市販重質顆粒洗剤組成物で非常に重要であり、液体洗剤处方で重要なビルダー成分でもある。アルミノシリケートビルダーには下記実験式を有するものがある： $M_z [(z AlO_2)_y] \cdot x H_2O$  上記式中  $z$  及び  $y$  は少くとも 6 の整数であり、 $z$  対  $y$  のモル比は 1.0 ~ 約 0.5 の範囲であり、 $x$  は約 1.5 ~ 約 2.64 の整数である。有用なアルミノシリケートイオン交換物質は市販されている。これらのアルミノシリケートは構造上結晶でも非晶質でもよく、天然アルミノシリケートでも又は合成してもよい。アルミノシリケートイオン交換物質の製造方法は、1976年10月12日付で発行されたKrummelらの米国特許第3,985,669号明細書で開示されている。本発明で有用な好ましい合成結晶アルミノシリケートイオン交換物質はゼオライトA、ゼオライトP (B)、ゼオライトMAP及びゼオライトXという名称で市販されている。特に好ましい態様において、結晶アルミノシリケートイオン交換物質は下記式を有している： $Na_{12} [(AlO_2)_{12} (SiO_2)_{12}] \cdot x H_2O$  上記式中  $x$  は約 2.0 ~ 約 3.0、特に約 2.7 である。この物質はゼオライトAとして知られる。脱水ゼオライト ( $x = 0 \sim 1.0$ ) も本発明で使用できる。好ましくは、アルミノシリケートは直径約 0.1 ~ 1.0 ミクロンの粒度を有する。本発明で有用な水溶性無リン有機ビルダーには、様々なアルカリ金属、アンモニウム及び/又は置換アンモニウムポリアセテート、カルボキシレート、ポリカルボキシレート及びポリヒドロキシルホネートがある。様々なポリカルボキシレート化合物が適している。本発明で用いられる“ポリカルボキシレート”とは、多数のカルボキシレート基、好ましくは少くとも 3 つのカルボキシレートを有した化合物に関する。ポリカルボキシレートビルダーは通常酸形で組成物に加えられるが、中和塩の形で加えてもよい。塩形で利用される場合には、ナトリウム、カリウム及びリチウムのようなアルカリ金属、又はアルカノールアンモニウム塩が好ましい。特に好ましいポリカルボキシレートビルダーは、エーテルカルボキシレートビルダーである。オキシジサクシネートを含めたエーテルポリカルボキシレートは、例えば 1964 年 4 月 7 日付で発行されたBerg の米国特許第 3,128,287 号及び 1972 年 1 月 18 日付で発行されたLamberti らの米国特許第 3,635,830 号明細書で開示されている。更に、1987 年 5 月 5 日付で Bush らに発行された米国特許第 4,663,071 号の “TMS/TDS” ビルダー参照。適切なエーテルポリカルボキシレートには、米国特許第 3,923,679 号、第 3,50

835, 163 号、第 4, 158, 635 号、第 4, 120, 874 号及び第 4, 102, 903 号明細書で記載されたような環式化合物、特に脂環式化合物も含む。

他の有用な洗浄ビルダーには、エーテルヒドロキシボリカルボキシレート、無水マレイン酸とエチレン又はビニルメチルエーテルとのコポリマー、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン-2,4,6-トリスルホン酸及びカルボキシメチルオキシコハク酸と、エチレンジアミン四酢酸及びニトリロ三酢酸のようなポリ酢酸の様々なアルカリ金属、アンモニウム及び置換アンモニウム塩と、メリット酸、コハク酸、オキシジコハク酸、ポリマレイン酸、ベンゼン-1,3,5-トリカルボン酸、カルボキシメチルオキシコハク酸及びそれらの可溶性塩のようなポリカルボキシレートがある。シートレートビルダー、例えばクエン酸及びその可溶性塩（特にナトリウム塩）は、再生源からのそれらの利用性とそれらの生分解性のために、重質液体洗剤处方で特に重要なポリカルボキシレートビルダーである。シートレートは、特にゼオライト及び/又は積層シリケートビルダーと組合せて、顆粒組成物でも使用できる。オキシジサクシネートもこのような組成物及び組合せで特に有用である。本発明の洗剤組成物では、1986 年 1 月 28 日付で発行された Bush の米国特許第 4,566,984 号明細書で開示された 3,3-ジカルボキシ-4-オキサ-1,6-ヘキサンジオエート類と関連化合物も適している。有用なコハク酸ビルダーには、 $C_5 - C_{20}$  アルキル及びアルケニルコハク酸とその塩がある。このタイプの特に好ましい化合物はドデセニルコハク酸である。サクシネートビルダーの具体例には、ラウリルサクシネート、ミリストルサクシネート、パルミチルサクシネート、2-ドデセニルサクシネート（好ましい）、2-ペントデセニルサクシネート等がある。ラウリルサクシネートがこのグループの好ましいビルダーであり、1986 年 11 月 5 日付で公開された欧州特許出願第 86200690.5/0, 200, 263 号明細書で記載されている。他の適切なポリカルボキシレートは、1967 年 3 月 7 日付で発行された Diehl の米国特許第 3,308,067 号明細書で開示されている。更に Diehl の米国特許第 3,723,322 号明細書参照。本発明で使用上更に他の適切なポリカルボキシレートは、1979 年 3 月 13 日付で発行された Crutchfield らの米国特許第 4,144,226 号及び 1979 年 3 月 27 日付で発行された Crutchfield らの米国特許第 4,246,495 号明細書で記載されたポリアセタールカルボキシレートであり、双方とも参考のため本明細書に組み込まれる。脂肪酸、例えば  $C_{12} - C_{18}$  モノカルボン酸も単独で、あるいは追加ビルダー活性を与えるために前記ビルダー、特にシートレート及び/又はサクシネートビルダーと組合せて、組成物中に配合できる。脂肪酸のこのような使用は处方業者により考慮されるべき起泡性の減少を通常起こす。

D. 任意成分 本組成物は、クリーニング性能、クリーニングされる基材の処理を助ける又は高めるか、あるいは洗剤組成物の審美性を変えるために、1種以上の他の洗剤補助物質又は他の物質（例えば、着色剤、色素等）を場合により含有することができる。以下はこのような補助物質の例示である。1. セルラーゼ酵素 本洗剤組成物で場合により用いられるセルラーゼ酵素は、存在するならば、好ましくは重量で組成物1g当たり約5mg以内、更に好ましくは約0.01～約3mgの活性酵素を供給するために十分なレベルで配合される。換言すれば、本組成物は、好ましくは約0.001～約5重量%、好ましくは約0.01～約1%の市販酵素製品を含んでいる。本発明で適したセルラーゼには細菌又は真菌双方のセルラーゼを含む。好ましくは、それらは5～9.5の至適pHを有する。適切なセルラーゼは1984年3月6日付で発行されたBarbesgaardらの米国特許第4,435,307号明細書で開示されており、そこではHumicola insolens及びHumicola株DSM1800又はAeromonas属に属するセルラーゼ212生産真菌から生産される真菌セルラーゼ、海洋軟体動物(Dolabella Aulcula Solander)の肝臓から抽出されるセルラーゼについて開示しており、適切なセルラーゼはGB-A-2,075,028、GB-A-2,095,275及びDE-OS-2,247,832でも開示されている。加えて、本発明で使用に特に適したセルラーゼはWO92-13057明細書(Procter & Gamble)で開示されている。最も好ましくは、本洗

剤組成物で用いられるセルラーゼは、製品名CABEZyme®及びCELLUZYME®でNovo Industries A/Sから市販されている。2. 他の酵素 追加酵素も、例えばタンパク質ベース、炭水化物ベース又はトリグリセリドベース汚れの除去を含めた様々な布帛洗濯目的と、遊離染料移動の防止及び布帛修復のために、本処方物中に含有させることができる。配合される追加酵素には、プロテアーゼ、アミラーゼ、リバーゼ及びペルオキシダーゼとそれらの混合物がある。他のタイプの酵素も含有させてよい。それらは植物、動物、細菌、真菌及び酵母起源のように、いかなる適切な起源であってもよい。しかしながら、それらの選択はpH活性及び/又は至適安定性、熱安定性、活性洗剤、ビルダーに対する安定性と、使用中に悪臭を起こすそれらの可能性のようないくつかのファクターにより支配される。この点において、細菌アミラーゼ及びプロテアーゼのような細菌又は真菌酵素が好ましい。酵素は組成物1g当たり重量で約5mg以内、更に典型的には約0.01～約3mgの活性酵素を供給するために十分なレベルで通常配合される。換言すれば、本組成物は典型的には約0.001～約5重量%、好ましくは0.01～1%の市販酵素製品を含む。プロテアーゼ酵素は、組成物1g当たり0.005～0.1Anson単位(AU)の活性を供給するために十分なレベルで、このような市販製品中に

10 20 30 40 50

通常存在する。プロテアーゼの適切な例は、B. subtilis及びB. licheniformisの特定株から得られるズブチリシンである。もう1つの適切なプロテアーゼはS～12のpH範囲で最大活性を有するBacillusの株から得られ、Novo Industries A/Sから登録商品

名ESPERASE®として開発及び販売されている。この酵素及び類似酵素の製品はNovoの英国特許明細書第1,243,784号明細書で記載されている。市販されているタンパク質ベース汚れの除去に適したタンパク質分解酵素には、Novo Industries A/S(デンマーク)から商品名ALCALASE®及びSAVINASE®として、International Bio-Synthetics, Inc. (オランダ)からMALTASE®として販売されるものがある。他のプロテアーゼには、プロテアーゼA(1985年1月9日付で公開された欧州特許出願第130,756号明細書参照)；プロテアーゼB(1987年4月28日付で出願された欧州特許出願第87303761.8号及び1985年1月9日付で公開されたBottらの欧州特許出願第130,756号明細書参照)；1以上の下記特許：Caldwellらの米国特許第5,185,258号、第5,204,015号及び第5,244,791号によるGenencor International, Inc.により作製されたプロテアーゼがある。アミラーゼには、例えば英国特許明細書第1,296,839号(Novo)明細書で記載されたα-アミラーゼ、International Bio-Synthetics, Inc. の

RAPIDASE®及びNovo IndustriesのTERMAMYL®がある。洗剤用に適したりバーゼ酵素には、英国特許第1,372,034号明細書で開示されたPseudomonas stutzeri ATCC 19.154のようなPseudomonas属の微生物により生産されるものがある。更に1978年2月24日付で公開された日本特許出願第53-20487号のリバーゼ参照。このリバーゼは商品名リバーゼP'Amano'として日本、名古屋のAmano Pharmaceutical Co. Ltd. から市販され、以下'Amano-P' と称される。他の市販リバーゼにはAmano-CES、リバーゼ ex Chromobacter viscosum、例えば日本、田方郡の東洋醸造社から市販されるChromobacter viscosum var. lipolyticum NRR L B 3673；USAのU.S. Biochemical Corp. 及びオランダのDisoynth Co. からのChromobacter viscosumリバーゼ；リバーゼ ex Pseudomonas gladioliがある。

Humicola laeviscosa に由来してNovoから市販されるLIPOLASE®酵素(更にEP O 341,947参照)が本発明で使用上好ましいリバーゼである。ペルオキシダーゼ酵素は酸素源、例えばペルカルボネート、ペルボレート、ペルサルフェート、過酸化水素等と組合せて用いられる。それらは“溶液漂白”に、即ち洗浄操作中に基材から落ちた染料又は顔料が洗浄液中で他の基材に移動することを防ぐために用いられる。ペルオキシダーゼ酵素は当業界で公知であり、それには例えば西洋ワサビペルオキシダーゼ、リグニナーゼと、クロロ及びプロモペルオキシダーゼのようなハロペルオキシダーゼがある。ペルオキシダーゼ含有洗剤

組成物は、例えば0.Kirkにより1989年10月19日付で公開されて、Novo Industries A/Sに譲渡された、PCT国際出願WO第89/099813号明細書で開示されている。様々な酵素物質と合成洗剤組成物中へのそれらの配合手段も、1971年1月5日付で発行されたMcCartyらの米国特許第3, 553, 139号明細書で開示されている。酵素は1978年7月18日付で発行されたPlaceらの米国特許第4, 101, 457号及び1985年3月26日付で発行されたHughesの米国特許第4, 507, 219号双方の明細書でも更に開示されている。液体洗剤処方で有用な酵素物質とこのような処方中へのそれらの配合は、1981年4月14日付で発行されたHoraらの米国特許第4, 261, 868号明細書で開示されている。洗剤で有用な酵素は様々な技術で安定化させることができる。典型的顆粒又は粉末洗剤は、酵素顆粒を用いることで有効に安定化させることができる。酵素安定化技術は、1971年8月17日付で発行されたGedgeらの米国特許第3, 600, 319号及び1986年10月29日付で公開されたVenegasの欧州特許出願公開第0 199 405号、出願第86 200586. 5号明細書で開示及び例示されている。酵素安定化系も、例えば米国特許第3, 519, 570号明細書で記載されている。3. 酵素安定剤 本発明で用いられる酵素は最終組成物中で水溶性カルシウム及び/又はマグネシウムイオン源の存在により安定化され、それは酵素にこのようなイオンを供給する（カルシウムイオンはマグネシウムイオンよりも通常やや有効であり、1タイプのカチオンだけが用いられるとすれば本発明で好ましい）。追加安定は様々な他の業界開示安定剤、特にボレート種の存在により得られる：Seversonの米国特許第4, 537, 706号明細書参照。典型的洗剤、特に液体は、最終組成物1リットル当たり約1～約30、好ましくは約2～約20、更に好ましくは約5～約15、最も好ましくは約8～約12ミリモルのカルシウムイオンを含む。これは、存在する酵素の量と、カルシウム又はマグネシウムイオンに対するその応答に応じて、やや変動しうる。カルシウム又はマグネシウムイオンのレベルは、組成物中でビルダー、脂肪酸等との錯体形成後に酵素に役立つわずかな最少レベルで常に存在するように選択されるべきである。限定されないが、塩化カルシウム、硫酸カルシウム、リンゴ酸カルシウム、マレイン酸カルシウム、水酸化カルシウム、ギ酸カルシウム及び酢酸カルシウムと対応マグネシウム塩を含めた、あらゆる水溶性カルシウム又はマグネシウム塩が、カルシウム又はマグネシウムイオン源として使用できる。通常約0. 05～約0. 4ミリモル/1の少量のカルシウムイオンが、酵素スラリー及び処方水中のカルシウムのために、組成物中にもしばしば存在する。固体洗剤組成物だと、処方物は洗濯液中でこのような量を供給するために十分な量の水溶性カルシウムイオン源を含有するこ

とができる。代わりに、天然水硬度でも十分である。前記レベルのカルシウム及び/又はマグネシウムイオンであれば酵素安定性を示す上で十分であると理解される。更にカルシウム及び/又はマグネシウムイオンが追加の油脂除去性能を示すために組成物に加えることができる。したがって、一般的には、本組成物は典型的には約0. 05～約2重量%の水溶性カルシウム又はマグネシウムイオン源あるいは双方を含む。その量は勿論組成物で用いられる酵素の量及びタイプに応じて変わる。本組成物は場合により、但し好ましくは、様々な追加安定剤、特にボレートタイプ安定剤も含有できる。典型的には、このような安定剤はホウ酸又は組成物中でホウ酸を形成できる他のボレート化合物を（ホウ酸に基づき計算すると）組成物中約0. 25～約10重量%、好ましくは約0. 5～約5%、更に好ましくは約0. 75～約3%のレベルで用いられる。ホウ酸が好ましいが、酸化ホウ素、ホウ砂及び他のアルカリ金属ボレート（例えば、オルト、メタ及びピロホウ酸ナトリウムと五ホウ酸ナトリウム）のような他の化合物も適切である。置換ホウ酸（例えば、フェニルボロン酸、ブタンボロン酸及びp-ブロモフェニルボロン酸）もホウ酸の代わりに使用できる。4. 漂白化合物 - 漂白剤及び漂白活性剤 本洗剤組成物は、漂白剤又は漂白剤と1種以上の漂白活性剤を含む漂白組成物を場合により含有していてもよい。存在する場合には、漂白剤は特に布帛洗濯向けで、典型的には洗剤組成物の約1～約30%、更に典型的には約5～約20%のレベルである。存在するならば、漂白活性剤の量は、典型的には漂白剤+漂白活性剤を含有した漂白組成物の約0. 1～約60%、更に典型的には約0. 5～約40%である。本発明で用いられる漂白剤は、現在知られているか又は知られるようになるテキスタイルクリーニング、硬質表面クリーニング又は他のクリーニング目的にとり、洗剤組成物で有用ないかなる漂白剤であってもよい。これらには酸素漂白剤と他の漂白剤がある。ペルボレート漂白剤、例えばナトリウムペルボレート（例えば、一又は四水和物）が本発明では使用できる。制限なしに使用できる漂白剤のもう1つのカテゴリーには、過カルボン酸漂白剤及びその塩がある。このクラスの剤の適切な例には、マグネシウムモノペルオキシフタレート六水和物、m-クロロ過安息香酸のマグネシウム塩、4-ノニルアミノ-4-オキソペルオキシ酸及びジペルオキシドデカン二酸がある。このような漂白剤は、1984年11月20日付で発行されたHartmanの米国特許第4, 483, 781号、1985年6月3日付で出願されたBurnsらの米国特許出願第740, 446号、1985年2月20日付で公開されたBanksらの欧州特許出願第0, 133, 354号及び1983年11月1日付で発行されたChungらの米国特許第4, 412, 934号明細書で開示されている。高度に好ましい漂白剤には、1987年1月6日付で発行されたBu

rnsらの米国特許第4, 634, 551号明細書で記載されるような6-ノニルアミノ-6-オキソペルオキシカプロン酸も含む。ペルオキシゲン漂白剤も使用できる。適切なペルオキシゲン漂白化合物には炭酸ナトリウムペルオキシドレート及び相当する“ペルカーボネート”漂白剤、ピロリン酸ナトリウムペルオキシドレート、尿素ペルオキシドレート及び過

酸化ナトリウムがある。ペルサルフェート漂白剤(例えば、OZONE<sup>®</sup>、DuPont製造)も使用できる。好みいペルカーボネート漂白剤は約500～約1000μm範囲の平均粒度を有した乾燥粒子からなり、上記粒子の約10重量%以下は約200μmより小さく、上記粒子の約10重量%以下は約1250μmより大きい。場合により、ペルカーボネートはシリケート、ボレート又は水溶性界面活性剤でコートすることができる。ペルカーボネートはFMC、Solvay及びTokai Denkaのような様々な市販元から入手できる。漂白剤の混合物も使用できる。ペルオキシゲン漂白剤、ペルボレート、ペルカーボネート等は好みには漂白活性剤と混合され、漂白活性剤に相当するペルオキシ酸を水溶液中ににおいて(即ち、洗浄プロセス中に)その場で生成する。活性剤の様々な非制限例は1990年4月10日付で発行されたMaoらの米国特許第4, 915, 854号及び米国特許第4, 412, 934号明細書で開示されている。ノナノイルオキシベンゼンスルホネート(NOBS)及びテトラアセチルエチレンジアミン(TAED)活性剤が典型的であり、それらの混合物も使用できる。更に本発明で有用な他の典型的な漂白剤及び活性剤について米国特許第4, 634, 554号明細書参照。高度に好みいアミド系漂白活性剤は下記式の化合物である:  $R^1 N (R^5) C (O) R^2 C (O) L$  又は  $R^1 C (O) N (R^5) R^2 C (O) L$  上記式中  $R^1$  は約6～約12の炭素原子を有するアルキル基であり、 $R^2$  は1～約6の炭素原子を有するアルキレンであり、 $R^5$  はH、あるいは約1～約10の炭素原子を有するアルキル、アリール又はアルカリールであり、Lは適切な脱離基である。脱離基はペルヒドロライシス(perhydrolysis)アニオンによる漂白活性剤への求核攻撃の結果として漂白活性剤から出される基である。好みい脱離基はフェニルスルホネートである。上記式の漂白活性剤の好みい例には、参考のため本明細書に組み込まれる米国特許第4, 634, 551号明細書で記載されているような、(6-オクタノアミドカプロイル)オキシベンゼンスルホネート、(6-ノナンアミドカプロイル)オキシベンゼンスルホネート、(6-デカノアミドカプロイル)オキシベンゼンスルホネート及びそれらの混合物がある。もう1つのクラスの漂白活性剤は、参考のため本明細書に組み込まれる、1990年10月30日付で発行されたHodgeらの米国特許第4, 966, 723号明細書で開示されたベンゾオキサンジンタイプ活性剤からなる。高度に好みいラクタム活性

20 30 40 50

剤には、ベンゾイルカプロラクタム、オクタノイルカプロラクタム、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルカプロラクタム、ノナノイルカプロラクタム、デカノイルカプロラクタム、ウンデセノイルカプロラクタム、ベンゾイルバレロラクタム、オクタノイルバレロラクタム、デカノイルバレロラクタム、ウンデセノイルバレロラクタム、ノナノイルバレロラクタム、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルバレロラクタム及びそれらの混合物がある。過ホウ酸ナトリウム中に吸着されたベンゾイルカプロラクタムを含むアシルカプロラクタムについて開示する、参考のため本明細書に組み込まれる1985年10月8日付で発行されたSandersonの米国特許第4, 545, 784号明細書参照。酸素漂白剤以外の漂白剤も当業界で知られており、本発明で利用できる。特に興味ある非酸素漂白剤の1タイプには、スルホン化亜鉛及び/又はアルミニウムフタロシアニンのような光活性化漂白剤がある。1977年7月5日付で発行されたHolcombeらの米国特許第4, 033, 718号明細書参照。用いられるならば、洗剤組成物はこのような漂白剤、特にスルホン化亜鉛フタロシアニンを典型的には約0.025～約1.25重量%で含有する。所望であれば、漂白化合物はマンガン化合物により触媒できる。このような化合物は当業界で周知であり、例えば米国特許第5, 246, 621号、米国特許第5, 244, 594号、米国特許第5, 194, 416号、米国特許第5, 114, 606号明細書と、欧州特許出願公開第549, 271号A1、第549, 272号A1、第544, 440号A2及び第544, 490号A1明細書で開示されたマンガンベース触媒を含む。これら触媒の好みい例には、 $Mn^{IV}_2 (u-O)_3 (1, 4, 7-トリメチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン)_2 (PF_6)_2$ 、 $Mn^{III}_2 (u-O)_1 (u-OAc)_2 (1, 4, 7-トリメチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン)_2 (C_1O_4)_2$ 、 $Mn^{IV}_4 (u-O)_6 (1, 4, 7-トリアザシクロノナン)_4 (C_1O_4)_4$ 、 $Mn^{III}Mn^{IV}_4 (u-O)_1 (u-OAc)_2 (1, 4, 7-トリメチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン)_2 (C_1O_4)_3$ 、 $Mn^{IV} (1, 4, 7-トリメチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン) (OCH_3)_3 (PF_6)_2$ 及びそれらの混合物がある。他の金属ベース漂白剤触媒には、米国特許第4, 430, 243号及び米国特許第5, 114, 611号明細書で開示されたものがある。漂白を高める上でマンガンと様々な錯体リガンドとの使用も下記米国特許明細書で報告されている: 第4, 728, 455号; 第5, 284, 944号; 第5, 246, 612号; 第5, 256, 779号; 第5, 280, 117号; 第5, 274, 145号; 第5, 153, 161号; 第5, 227, 084号。実施上、限定ではないが、本発明の組成物及びプロセスは水性洗浄液中で少くとも0.1ppm程度の活性漂白剤触媒種を供給するように調整でき、好

ましくは洗濯液中で約0.1～約700ppm、更に好ましくは約1～約500ppmの触媒種を供給する。<sup>5</sup>

ポリマー汚れ放出剤 当業者に知られるいかなるポリマー汚れ放出剤も本発明の組成物及びプロセスで場合により使用できる。ポリマー汚れ放出剤は、ポリエステル及びナイロンのような疎水性繊維の表面を親水化させる親水性セグメントと、疎水性繊維上に付着し、洗浄及びすぎサイクルの終了までそれに付着したままであり、こうして親水性セグメントのためのアンカーとして働く疎水性セグメントとを双方とも有することにより特徴付けられる。これにより汚れ放出剤での処理後に生じる汚れを後の洗浄操作により容易にクリーニングすることができる。特に本発明で有用なポリマー汚れ放出剤には、(a) (i) 少くとも2の重合度のポリオキシエレンセグメント、(ii) 2～10の重合度のオキシプロピレン又はポリオキシプロピレンセグメント(上記親水性セグメントは、それが各末端でエーテル結合鎖により隣接部分に結合されていないかぎり、オキシプロピレン単位を含まない)、又は(iii)オキシエチレン及び1～約30のオキシプロピレン単位を含んだオキシアルキレン単位の混合物(その混合物は親水性成分が慣用的ポリエステル合成繊維表面の親水性をこの表面への汚れ放出剤の付着時に増加させる上で十分大きな親水性を有するように十分な量のオキシエチレン単位を含んでいる)から本質的になる1種以上のノニオン系親水性成分(上記親水性セグメントは好ましくは少くとも約25%のオキシエチレン単位、更に好ましくは、特に約20～30のオキシプロピレン単位を有するこのような成分の場合に、少くとも約50%のオキシエチレン単位を含んでいる)；あるいは(b) (i) C<sub>3</sub>オキシアルキレンテレフタレートセグメント(疎水性成分がオキシエチレンテレフタレートも含むならば、オキシエチレンテレフタレート：C<sub>3</sub>オキシアルキレンテレフタレート単位の比率は約2：1又はそれ以下である)、(ii) C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキレン又はオキシC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキレンセグメント、又はそれらの混合物、(iii)少くとも2の重合度を有するポリ(ビニルエステル)セグメント、好ましくはポリ(ビニルアセテート)、又は(iv) C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキルエーテル又はC<sub>1</sub>ヒドロキシアルキルエーテル置換基、又はそれらの混合物(上記置換基はC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキルエーテル又はC<sub>1</sub>ヒドロキシアルキルエーテルセロース誘導体、又はそれらの混合物の形で存在し、このようなセルロース誘導体は両親媒性であって、それによりそれらは慣用的ポリエステル合成繊維表面に付着して、十分なレベルのヒドロキシルを留め、しかもこのような慣用的合成繊維表面に付着してから繊維表面親水性を増加させる上で十分なレベルのC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキルエーテル及び/又はC<sub>1</sub>ヒドロキシアルキルエーテル単位を有している)からなる1種以上の疎水性成分、あるいは(a)及び(b)の組合せを有する汚れ放出剤がある。典型的に

は、(a) (i)のポリオキシエチレンセグメントは約200以下(それより高いレベルでも使用できる)、好ましくは3～約150、更に好ましくは6～約100の重合度を有する。適切なオキシC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキレン疎水性セグメントは、1988年1月26日付で発行されたGosselfinkの米国特許第4,721,580号明細書で開示される、MO<sub>n</sub>S (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O- (Mはナトリウム、nは4～6の整数である)のようなポリマー汚れ放出剤の末端キャップを含むが、それらに限定されない。本発明で有用なポリマー汚れ放出剤には、ヒドロキシエーテルセロースポリマーのようなセルロース誘導体、エチレンテレフタレート又はプロピレンテレフタレートとポリエチレンオキシド又はポリプロピレンオキシドテレフタレートと

のコポリマーブロック等も含む。このような剤は市販されており、METHOCEL®(Dow)のようなセルロースのヒドロキシエーテルを含む。本発明で有用なセルロース系汚れ放出剤には、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル及びC<sub>1</sub>ヒドロキシアルキルセロースからなる群より選択されるものもある。1976年12月28日付で発行されたNicolらの米国特許第4,000,093号明細書参照。ポリ(ビニルエステル)疎水性セグメントで特徴付けられる汚れ放出剤には、ポリ(ビニルエステル)、例えばC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>ビニルエステルのグラフトコポリマー、好ましくはポリアルキレンオキシド主鎖、例えばポリエチレンオキシド主鎖にグラフト化されたポリ(ビニルアセテート)がある。1987年4月22日付で公開されたKudらの欧州特許出願第0219048号明細書参照。この種

類の市販汚れ放出剤にはASF(西ドイツ)から入手できるSOKALAN®タイプの物質、例えばSOKALAN®HP-22がある。

好ましい汚れ放出剤の1タイプは、エチレンテレフタレート及びポリエチレンオキシド(PEO)テレフタレートのランダムブロックを有するコポリマーである。このポリマー汚れ放出剤の分子量は約25,000～約55,000の範囲内である。1976年5月25日付で発行されたHaysの米国特許第3,959,230号及び1975年7月8日付で発行されたBasadurの米国特許第3,893,929号明細書参照。もう1つの好ましいポリマー汚れ放出剤は、平均分子量300～500のポリオキシエチレングリコールから誘導される、90～80重量%のポリオキシエチレンテレフタレート単位と一緒に、10～15重量%のエチレンテレフタレート単位を含んだ、エチレンテレフタレート単位の反復単位を有するポリエステル

である。このポリマーの例には、市販物質TELCON®5126(Dow)及びNILEASE®T(ICI製)がある。更に1987年10月27日付で発行されたGosselfinkの米国特許第4,702,857号明細書参照。もう1つの好ましいポリマー汚れ放出剤は、テレフタロイル及びオキシアルキレンオキシ反復単位のオリゴマーエステル主鎖とその主鎖に共有結合された末端部

分から構成される実質上直鎖エステルオリゴマーのスルホン化産物である。これらの汚れ放出剤は1990年1月6日付で発行されたJ.J.Scheibel及びE.P.Gosselinkの米国特許第4,968,451号明細書で十分に記載されている。他の適切なポリマー汚れ放出剤には、1987年12月8日付で発行されたGosselinkの米国特許第4,711,730号のテレフタレートポリエステル、1988年1月26日付で発行されたGosselinkの米国特許第4,721,580号のアニオン性末端キャップ化オリゴマーエステル、及び1987年10月27日付で発行されたGosselinkの米国特許第4,702,857号のブロックポリエステルオリゴマー化合物がある。好ましいポリマー汚れ放出剤には、1989年10月31日付で発行されたMaldonadoらの米国特許第4,877,896号の汚れ放出剤も含み、そこではアニオン性、特にスルホアロイル末端キャップ化テレフタレートエステルについて開示している。更にもう1つの好ましい汚れ放出剤は、テレフタロイル単位、スルホイソテレフタロイル単位、オキシエチレンオキシ及びオキシ-1,2-プロピレン単位の反復単位からできたオリゴマーである。反復単位はオリゴマーの主鎖を形成していく、好ましくは修正されたイセチオネート末端キャップで終わる。このタイプの特に好ましい汚れ放出剤は、約1つのスルホイソフタロイル単位、5つのテレフタロイル単位、約1.7～約1.8の比率でオキシエチレンオキシ及びオキシ-1,2-プロピレンオキシ単位と、2-(2-ヒドロキシエトキシ)エタンスルホネートの2つの末端キャップ単位からなる。上記汚れ放出剤は、オリゴマーの約0.5～約20重量%で、好ましくはキレンスルホネート、クメンスルホネート、トルエンスルホネート及びそれらの混合物からなる群より選択される結晶還元安定剤も含む。利用されるならば、汚れ放出剤は通常本洗剤組成物の約0.01～約10.0重量%、典型的には約0.1～約5%、好ましくは約0.2～約3.0%である。6. キレート化剤 本洗剤組成物は、1種以上の鉄及び/又はマンガンキレート化剤も場合により含有できる。このようなキレート化剤は、すべて以下で記載されているようなアミノカルボキシート、アミノホスホネート、多官能性置換芳香族キレート化剤及びそれらの混合物からなる群より選択できる。理論に拘束されず、これら物質の効果は可溶性キレートの形成により洗浄液から鉄及びマンガンイオンを除去しうるそれらの例外的能力に一部起因していると考えられる。前記洗浄ビルダーの一部はキレート化剤として機能でき、このような洗浄ビルダーは十分な量で存在すると、双方の機能を発揮できることが理解されている。任意のキレート化剤として有用なアミノカルボキシートには、エチレンジアミンテトラアセテート、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミントリアセテート、ニトリロトリアセテート、エチレンジアミンテラプロピオネ

10

20

30

40

50

ート、トリエチレンテトラアミンヘキサアセテート、ジエチレントリアミンベンタアセテート、エタノールジグリシン、アルカリ金属、アンモニウム、その置換アンモニウム塩及びそれらの混合物がある。アミノホスホネートも、少くとも低レベルの全リンが洗剤組成物で許容されるときに本発明の組成物でキレート化剤として使用に適しており、DEQUESTのようなエチレンジアミンテトラキス(メチレンホスホネート)を含む。好ましくは、これらのアミノホスホネートは炭素原子約6以上のアルキル又はアルケニル基を含まない。多官能性置換芳香族キレート化剤も本組成物で有用である。1974年5月21日付で発行されたConnorらの米国特許第3,812,044号明細書参照。このタイプの好ましい化合物は、酸形だと、1,2-ジヒドロキシ-3,5-ジスルホベンゼンのようなジヒドロキシジスルホベンゼンである。本発明で使用上好ましい生分解性キレート化剤は、1987年11月3日付Hartman及びPerkinsの米国特許第4,704,233号明細書で記載されたようなエチレンジアミンジサクシネート("EDDS")、特に[S, S]異性体である。利用されるならば、これらのキレート化剤は通常本洗剤組成物の約0.1～約1.0重量%である。更に好ましくは、利用されるならば、キレート化剤はこのようない組成物の約0.1～約3.0重量%である。7. 土汚れ除去／再沈着防止剤 本発明の組成物は、土汚れ除去及び再沈着防止性を有する水溶性エトキシル化アミンも場合により含有することができる。これらの化合物を含有した顆粒洗剤組成物は、典型的には約0.01～約10.0重量%の水溶性エトキシル化アミンを含有し、液体洗剤組成物は典型的には約0.01～約5%を含有する。最も好ましい汚れ放出及び再沈着防止剤はエトキシル化テトラエチレンベンタミンである。例示エトキシル化アミンは、1986年7月1日付で発行されたVanderMeerの米国特許第4,597,898号明細書で更に記載されている。好ましい土汚れ除去・再沈着防止剤のもう1つのグループは、1984年6月27日付で公開されたOh及びGosselinkの欧州特許出願第111,965号明細書で開示されたカチオン性化合物である。使用できる他の土汚れ除去／再沈着防止剤には、1984年6月27日付で公開されたGosselinkの欧州特許出願第111,984号明細書で開示されたエトキシル化アミンポリマー、1984年7月4日付で公開されたGosselinkの欧州特許出願第112,592号明細書で開示された双極性ポリマー、1985年10月22日付で発行されたConnorの米国特許第4,548,744号明細書で開示されたアミノオキシドがある。当業界で知られる他の土汚れ除去及び/又は再沈着防止剤も本組成物で利用できる。もう1つのタイプの好ましい再沈着防止剤には、カルボキシメチルセルロース(CMC)物質がある。これらの物質は当業界で周知である。8. ポリマー分散剤 ポリマー分散剤は、特に

ゼオライト及び／又は積層シリケートビルダーの存在下において、本組成物中約0.1～約7重量%のレベルで有利に利用することができる。適切なポリマー分散剤にはポリマー・ポリカルボキシレート及びポリエチレングリコールがあるが、当業界で知られるその他のものも使用できる。理論に制限されるつもりはないが、ポリマー分散剤は他のビルダー（低分子量ポリカルボキシレートを含む）と併用されたときに全体的洗浄ビルダー性能を高めると考えられる。ポリマー・ポリカルボキシレート物質は、適切な不飽和モノマーを好ましくはそれらの酸形で重合又は共重合させることにより製造できる。重合して適切なポリマー・ポリカルボキシレートを形成しうる不飽和モノマー酸には、アクリル酸、マレイン酸（又は無水マレイン酸）、フマル酸、イタコン酸、アコニチン酸、メサコン酸、シトラコン酸及びメチレンマロン酸がある。ビニルメチルエーテル、スチレン、エチレン等のようなカルボキシレート基を含まないモノマー・セグメントの本ポリマー・ポリカルボキシレート中における存在は、このようなセグメントが約40重量%以上を占めないならば適切である。特に適切なポリマー・ポリカルボキシレートはアクリル酸から誘導できる。本発明で有用なこのようなアクリル酸ベースポリマーは、重合アクリル酸の水溶性塩である。酸形をしたこのようなポリマーの平均分子量は、好ましくは約2000～10,000、更に好ましくは約4000～7000、最も好ましくは約4000～5000の範囲内である。このようなアクリル酸ポリマーの水溶性塩には、例えばアルカリ金属、アンモニウム及び置換アンモニウム塩がある。このタイプの可溶性ポリマーは公知物質である。洗剤組成物中におけるこのタイプのポリアクリレートの使用は、例えば1967年3月7日付で発行されたDiehlの米国特許第3,308,067号明細書で開示されている。アクリル酸／マレイン酸ベースコポリマーも、分散／再沈着防止剤の好ましい成分として用いてよい。このような物質には、アクリル酸及びマレイン酸のコポリマーの水溶性塩がある。酸形をしたこのようなコポリマーの平均分子量は、好ましくは約2000～100,000、更に好ましくは約5000～75,000、最も好ましくは約7000～65,000の範囲内である。このようなコポリマーにおけるアクリレート対マレートセグメントの比率は、通常約30:1～約1:1、更に好ましくは約10:1～2:1の範囲内である。このようなアクリル酸／マレイン酸コポリマーの水溶性塩には、例えばアルカリ金属、アンモニウム及び置換アンモニウム塩がある。このタイプの可溶性アクリレート／マレートコポリマーは、1982年12月15日付で公開された欧州特許出願第66915号明細書で記載された公知物質であり、1986年9月3日付で公開された欧州特許出願第193,360号明細書でもヒドロキシプロピルアクリレートを含むこのようなポリマーについて記載

している。更に他の有用な分散剤には、マレイン酸／アクリル酸／ビニルアルコールター・ポリマーがある。このような物質も、例えばアクリル酸／マレイン酸／ビニルアルコールの45/45/10ター・ポリマーを含めて、欧州特許出願第193,360号明細書で開示されている。含有させうるもう1つのポリマー物質はポリエチレングリコール（PEG）である。PEGは分散剤性能を示して、しかも土汚れ除去・再沈着防止剤として作用することができる。これら目的のために典型的な分子量範囲は、約500～約100,000、好ましくは約1000～約50,000、更に好ましくは約1500～約10,000の範囲内である。ポリアスパルテート及びポリグルタメート分散剤も、特にゼオライトビルダーと組合せて用いることができる。ポリアスパルテートのような分散剤は、好ましくは約10,000の分子量（平均）を有する。9. 増白剤 当業界で知られるいかなる任意の蛍光増白剤、あるいは他の増白剤又はホワイトニング剤も、典型的には約0.05～約1.2重量%のレベルで本洗剤組成物中に配合できる。本発明で有用な市販蛍光増白剤は、必ずしも限定されないが、スチルベン、ピラゾリン、クマリン、カルボン酸、メチニシアニン類、ジベンゾチオフェン-5,5-ジオキシド、アゾール類、5及び6員環式ヘテロ環と他の様々な物質の誘導体を含めたサブグループに分類できる。このような増白剤の例は”The Production and Application of Fluorescent Brightening Agents”, M. Zahradnik, John Wiley & Sons 発行, New York (1982) で開示されている。

本組成物で有用な蛍光増白剤の具体例は、1988年12月13日付で発行されたWixonの米国特許第4,790,856号明細書で開示されたものである。

これらの増白剤には、Verostから増白剤の PHORWHITE® シリーズがある。この参考文献で開示された他の増白剤には、Ciba-Geigy市販の Tinopal® UNP A、Tinopal CBS 及びTinopal SBM；イタリアのBilbo-Darle市販の Artic White® CC 及びArtic White CWD；2-(4-スチリルフェニル)-2H-ナフトール [1,2-d] トリアゾール類；4,4'-ビス (1,2,3-トリアゾール-2-イル) スチルベン類；4,4'-ビス (スチリル) ビスフェニル類；アミノクマリン類がある。これら増白剤の具体例には、4-メチル-7-ジエチルアミノクマリン、1,2-ビス (ベンゾイミダゾール-2-イル) エチレン、1,3-ジフェニルフラゾリン類、2,5-ビス (ベンゾオキサゾール-2-イル) チオフェン、2-スチリルナフト [1,2-d] オキサゾール及び2-(スチルベン-4-イル)-2H-ナフト [1,2-d] トリアゾールがある。更に1972年2月29日付で発行されたHamiltonの米国特許第3,646,015号明細書参照。アニオン系増白剤が本発明では好ましい。10. 染料移動阻止剤 本発明の組成物は、クリーニングプロセス中にある布帛から他への染料の移動を阻止するために有効な1種以上の物質を含有することもできる。

通常、このような染料移動阻止剤には、ポリビニルピロリドンポリマー、ポリアミンN-オキシドポリマー、N-ビニルピロリドン及びN-ビニルイミダゾールのコポリマー、マンガンフタロシアニン、ペルオキシダーゼ及びそれらの混合物がある。用いられるならば、これらの剤は典型的には組成物の約0.01～約10重量%、好ましくは約0.01～約5%、更に好ましくは約0.05～約2%である。更に具体的には、本発明で使用上好ましいポリアミンN-オキシドポリマーは下記構造式：R-A<sub>x</sub>-Pを有した単位を含んでいる；式中Pは重合性単位であって、それにはN-O基が結合できるか、又はN-O基は重合性単位の一部を形成できるか、又はN-O基は双方の単位に結合できるか、Aは次の構造：-NC(O)-、-C(O)O-、-S-、-O-、-N=のうち1つである；xは0又は1である；Rは脂肪族、エトキシル化脂肪族、芳香族、ヘテロ環式又は脂環式基あるいはそれらの組合せであって、それにはN-O基の窒素が結合できるか、又はN-O基はこれらの基の一部である。好ましいポリアミンN-オキシドは、Rがビリジン、ピロール、イミダゾール、ピロリジン、ピペリジン及びそれらの誘導体のようなヘテロ環式基である場合である。N→O基は下記一般構造で表すことができる：(R<sub>1</sub>)<sub>x</sub>-N[(R<sub>2</sub>)<sub>y</sub>][(R<sub>3</sub>)<sub>z</sub>]→O及び=N[(R<sub>1</sub>)<sub>x</sub>]→O上記式中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は脂肪族基、芳香族、ヘテロ環式又は脂環式基あるいはそれらの組合せであり、x、y及びzは0又は1であり、N→O基の窒素は結合するか又は上記基のいずれかの一部を形成することができる。ポリアミンN-オキシドのアミンオキシド単位はpKa<10、好ましくはpKa<7、更に好ましくはpKa<6を有する。いかなるポリマー主鎖も、形成されるアミンオキシドポリマーが水溶性であって染料移動阻止性を有しているかぎり、使用できる。適切なポリマー主鎖の例は、ポリビニル、ポリアルキレン、ポリエステル、ポリエーテル、ポリアミド、ポリイミド、ポリアクリレート及びそれらの混合物である。これらのポリマーには、1つのモノマータイプがアミンN-オキシドで、他のモノマータイプがN-オキシドである、ランダム又はブロックコポリマーがある。アミンN-オキシドポリマーは、典型的には10:1～1:1,000,000のアミン対アミンN-オキシドの比率を有している。しかしながら、ポリアミンオキシドポリマー中に存在するアミンオキシド基の数は、適切な共重合によるか又は適切なN-酸化度で変えることができる。ポリアミンオキシドはほぼいずれの重合度でも得られる。典型的には、平均分子量は500～1,000,000、更に好ましくは1000～500,000、最も好ましくは500～100,000の範囲内である。この好ましいクラスの物質は“PVNO”と称される。本洗剤組成物で有用な最も好ましいポリアミンN-オキシドは、約50,000の平均分子量と約1:4

のアミン対アミンN-オキシド比を有したポリ(4-ビニルピリジン-N-オキシド)である。N-ビニルピロリドン及びN-ビニルイミダゾールポリマーのコポリマー(“PVPVI”のクラスと称される)も本発明で使用上好ましい。好ましくは、PVPVIは5000～1,000,000、更に好ましくは5000～200,000、最も好ましくは10,000～20,000の平均分子量範囲を有している(平均分子量範囲はBart h, et al., Chemical Analysis, Vol. 113, "Modern Method of Polymer Characterization"で記載されたような光散乱法により決められ、その開示は参考のため本明細書に組み込まれる)。PVPVIコポリマーは、典型的には1:1～0.2:1、更に好ましくは0.8:1～0.3:1、最も好ましくは0.6:1～0.4:1のN-ビニルイミダゾール対N-ビニルピロリドンのモル比を有している。これらのコポリマーは直鎖又は分岐鎖である。本発明の組成物では約5000～約400,000、好ましくは約5000～約200,000、更に好ましくは約5000～約50,000の平均分子量を有したポリビニルピロリドン(“PVP”)も用いることができる。PVPは洗剤分野の業者に公知である；参考のため本明細書に組み込まれる、例えばEP-A-262,897及びEP-A-256,696明細書参照。PVPを含有した組成物は、約500～約100,000、好ましくは約1000～約10,000の平均分子量を有したポリエチレングリコール(“PEG”)も含有することができる。好ましくは、洗浄液中にデリバリーされるPEG対PVPの比率は、ppmベースで、約2:1～約50:1、更に好ましくは約3:1～約10:1である。本洗剤組成物は、染料移動阻止作用も示すあるタイプの親水性蛍光増白剤約0.005～5重量%も場合により含有することができる。用いられるならば、本組成物は好ましくは約0.01～1重量%のこのよう蛍光増白剤を含む。前記蛍光増白剤がこの効果を発揮するならば、それらは後で記載される蛍光増白剤に代わりうると理解されている。本発明で有用な親水性蛍光増白剤は下記構造式を有した化合物である：

上記式中R<sub>1</sub>はアニリノ、N-2-ビス-ヒドロキシエチル及びNH-2-ヒドロキシエチルから選択される；R<sub>2</sub>はN-2-ビス-ヒドロキシエチル、N-2-ヒドロキシエチル-N-メチルアミノ、モルフィリノ、クロロ及びアミノから選択される；Mはナトリウム又はカリウムのような塩形成カチオンである。上記式中R<sub>1</sub>がアニリノ、R<sub>2</sub>がN-2-ビス-ヒドロキシエチル及びMがナトリウムのようなカチオンであるとき、増白剤は

4, 4' - ビス [ [4 - アニリノ - 6 - (N - 2 - ビス - ヒドロキシエチル) - s - トリアジン - 2 - イル] アミノ] - 2, 2' - スチルベンジスルホン酸及び二ナトリウム塩である。この具

体的な増白剤種はCiba-Geigy Corporationから商品名Tinopal-UNPA-GXで市販されている。Tinopal-UNPA-GXは本洗剤組成物で有用な好ましい親水性蛍光増白剤である。上記式中R<sub>1</sub>がアニリノ、R<sub>2</sub>がN-2-ヒドロキシエチル-N-2-メチルアミノ及びMがナトリウムのようなカチオンであるとき、増白剤は4, 4' - ビス [ [4 - アニリノ - 6 - (N - 2 - ヒドロキシエチル - N - メチルアミノ) - s - トリアジン - 2 - イル] アミノ] - 2, 2' - スチルベンジスルホン酸二ナトリウム塩である。この具体的な増白剤種はCiba-Geigy Corporationから商品名

### Tinopal 5BM-GX®で市販されている。

上記式中R<sub>1</sub>がアニリノ、R<sub>2</sub>がモルフィリノ及びMがナトリウムのようなカチオンであるとき、増白剤は4, 4' - ビス [ (4 - アニリノ - 6 - モルフィリノ - s - トリアジン - 2 - イル) アミノ] - 2, 2' - スチルベンジスルホン酸、ナトリウム塩である。この具体的な増白剤種はCiba-Geigy Corporationから商品名

### Tinopal AMS-GX®で市販されている。

本発明で使用上選択される特定の蛍光増白剤種は、前記の選択されたポリマー染料移動阻止剤と併用されたときに、特に有効な染料移動阻止性能を發揮する。このような選択されたポリマー物質（例えば、PVNO及び／又はPVPI）とこのような選択された蛍光増白剤（例えばTinopal-UNPA-GX、Tinopal 5BM-GX及び／又はTinopal AMS-GX）との組合せは、これら2種の洗剤組成物成分が単独で用いられたときよりも、洗浄水溶液中で有意に優れた染料移動阻止性を發揮する。理論に拘束されず、このような増白剤は洗浄液中で布帛に高い親和性を有し、したがってこれらの布帛に比較的早く付着することから、このように働くと考えられる。増白剤が洗浄液中で布帛に付着する程度は、“イグゾースション係数”（exhaustion coefficient）と呼ばれるパラメーターにより規定できる。イグゾースション係数とは、一般的にa) 布帛に付着した増白剤物質対b) 洗浄液中の初期増白剤濃度の比率のことである。比較的高いイグゾースション係数の増白剤が、本発明の関係で染料移動を阻止するために最も適している。勿論、他の慣用的な蛍光増白剤タイプの化合物が、真の染料移動阻止効果よりもむしろ慣用的ま布帛“白さ”効果を出すために、本組成物で場合により使用できることは明らかであろう。このような用法は洗剤处方上慣用的でかつ周知である。1.1. 起泡抑制剤 泡の形成を減少又は抑制する化合物も本発明の組成物中に配合することができる。起泡抑制は、いわゆる“高濃度クリーニングプロセス”とフロントローディング(front loading)ヨーロッパスタイル洗濯機で特に重要である。様々な物質が起泡抑制剤として使用

10 20 30 40 50

でき、起泡抑制剤は当業者に周知である。例えば、Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, Volume 7, pages 430-447 (John Wiley & Sons, Inc., 1979) 参照。特に興味ある起泡抑制剤の1カテゴリーには、モノカルボン脂肪酸及びその可溶性塩がある。1960年9月27日付で発行されたWayne St. Johnの米国特許第2, 954, 347号明細書参照。起泡抑制剤として用いられるモノカルボン脂肪酸及びその塩は、典型的には炭素原子10～約24、好ましくは炭素原子12～18のヒドロカルビル鎖を有する。適切な塩にはナトリウム、カリウム及びリチウム塩のようなアルカリ金属塩と、アンモニウム及びアルカノールアンモニウム塩がある。本洗剤組成物は非界面活性起泡抑制剤も含有することができる。これらには、例えばパラフィンのような高分子量炭化水素、脂肪酸エステル（例えば、脂肪酸トリグリセリド）、一価アルコールの脂肪酸エステル、脂肪族C<sub>18</sub> - C<sub>10</sub>ケトン（例えば、ステアロン）等がある。他の起泡抑制剤には、塩化シアヌルと1～24の炭素原子を有する2又は3モルの一級又は二級アミンとの生成物として形成されるトリヘキサアルキルメラミン又はジヘキサアルキルジアミンクロルトリアジンのようなN-アルキル化アミノトリアジン、プロピレンオキシドと、モノステアリルアルコールホスフェートエステル及びモノステアリルジアルカリ金属（例えば、K、Na及びLi）ホスフェート及びホスフェートエステルのようなモノステアリルホスフェートがある。パラフィン及びハロパラフィンのような炭化水素は液体形で利用できる。液体炭化水素は室温及び大気圧下で液体であり、約-40～約50°C範囲の流動点と、約110°C以上の最小沸点（大気圧）を有する。好ましくは約100°C以下の融点を有するロウ状炭化水素を利用することも知られている。炭化水素は洗剤組成物向けの起泡抑制剤の好ましいカテゴリーである。炭化水素起泡抑制剤は、例えば1981年5月5日付で発行されたGandolfoの米国特許第4, 265, 779号明細書で記載されている。その炭化水素には、約12～約70の炭素原子を有した脂肪族、脂環式、芳香族及びヘテロ環式飽和又は不飽和炭化水素がある。この起泡抑制剤の説明で用いられている“パラフィン”という用語は、真のパラフィンと環式炭化水素の混合物を含めた意味である。非界面活性起泡抑制剤のもう1つの好ましいカテゴリーには、シリコーン起泡抑制剤がある。このカテゴリーには、ポリジメチルシロキサンのようなポリオルガノシロキサン油、ポリオルガノシロキサン油又は樹脂の分散物又はエマルジョンと、ポリオルガノシロキサンがシリカ上に化学吸着又は溶融されたポリオルガノシロキサンとシリカ粒子との組合せの使用を含む。シリコーン起泡抑制剤は当業界で周知であり、例えば1981年5月5日付で発行されたGandolfoの米国特許第4, 265, 779号及び1990年2月7日付で公開されたStarch, M

S. の欧州特許出願第89307851. 9号明細書で開示されている。他のシリコーン起泡抑制剤は米国特許第3, 455, 839号明細書で開示されており、そこでは少量のポリジメチルシロキサン流体を配合することにより水溶液を消泡するための組成物及び方法に関する。シリコーン及びシラン化シリカの混合物は、例えばドイツ特許出願DOS第2, 124, 526号明細書で記載されている。顆粒洗剤組成物におけるシリコーン消泡剤及び起泡抑制剤は、Bartolottaらの米国特許第3, 933, 672号及び1987年3月24日付で発行されたBaginskiらの米国特許第4, 652, 392号明細書で開示されている。本発明で有用な例示シリコーンベース起泡抑制剤は：(i) 25°Cで約20～約1500cpsの粘度を有するポリジメチルシロキサン流体(ii) 約0.6:1～約1.2:1の $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 単位対 $SiO_2$ 単位の比率で $SiO_2$ 単位の $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 単位から構成されるシロキサン樹脂約5～約50重量部/(i) 100部、及び(iii) 固体シリカゲル約1～約20重量部/(i) 100部から本質的になる起泡抑制量の起泡抑制剤である。本発明で用いられる好ましいシリコーン起泡抑制剤において、連続相用の溶媒はあるポリエチレングリコール、ポリエチレン-ポリプロピレングリコールコポリマー又はそれらの混合物(好ましい)、あるいはポリプロピレングリコールから構成される。主要なシリコーン起泡抑制剤は分岐/架橋されており、好ましくは直鎖でない。この点を更に説明するため、起泡を抑制する典型的な液体洗濯洗剤組成物は約0.001～約1、好ましくは約0.01～約0.7、最も好ましくは約0.05～約0.5重量%の上記シリコーン起泡抑制剤を場合により含み、これは(30)1) (a) ポリオルガノシロキサン、(b) シリコーン化合物を生じる樹脂シロキサン又はシリコーン樹脂、(c) 微細フライア物質、及び(d) 混合物成分(a)、(b) 及び(c) の反応を促進してシラノレートを形成するための触媒の混合物である主要消泡剤の非水性エマルジョン；(2) 少くとも1種のノニオン系シリコーン界面活性剤；及び(3) 室温で約2重量%以上の水中溶解度を有するポリエチレングリコール又はポリエチレン-ポリプロピレングリコールのコポリマーを含んでなるが、ポリプロピレングリコールは含まない。同様の量が40顆粒組成物、ゲル等で使用できる。更に1990年12月18日付で発行されたStarchの米国特許第4, 978, 471号、1991年1月8日付で発行されたStarchの第4, 983, 316号、1994年2月22日付で発行されたHuberらの第5, 288, 431号、Aizawaらの米国特許第4, 639, 489号及び第4, 749, 740号明細書、第1欄46行目～第4欄35行目参照。本シリコーン起泡抑制剤には、好ましくはポリエチレングリコール及びポリエチレングリコール/ポリプロピレングリコールのコポリマーを含み、すべて約1050

10

20

40

50

00以下、好ましくは約100～800の平均分子量を有している。本発明のポリエチレングリコール及びポリエチレン/ポリプロピレンコポリマーは室温で約2重量%以上、好ましくは約5重量%以上の水中溶解度を有する。本発明で好ましい溶媒は約1000以下、更に好ましくは約100～800、最も好ましくは200～400の平均分子量を有するポリエチレングリコールと、ポリエチレングリコール/ポリプロピレングリコール、好ましくはPPG200/PEG300のコポリマーである。約1:1～1:10、最も好ましくは1:3～1:6のポリエチレングリコール:ポリエチレン-ポリプロピレングリコールのコポリマーの重量比が好ましい。

本発明で用いられる好ましいシリコーン起泡抑制剤は、特に分子量4000の

ポリプロピレングリコールを含有しない。それらはPLURONIC® L101のようなエチレンオキシド及びプロピレンオキシドのブロックコポリマーも含有していないことが好ましい。本発明で有用な他の起泡抑制剤には、二級アルコール(例えば、2-アルキルアルカノール)、及びこのようなアルコールとシリコーン油、例えば米国特許第4, 798, 679号、第4, 075, 118号及びEP第150, 872号明細書で開示されたシリコーンとの混合物がある。二級アルコールには $C_1$ ～ $C_{16}$ 鎖を有した $C_6$ ～ $C_{16}$ アルキルアルコールがある。好ましいアルコールは2-ブチルオクタノールであり、これはCondol®から商標名ISOFOL® 12として入手できる。二級アルコールの混合物はExithen®から商標名ISALCEEM® 123として入手できる。混合起泡抑制剤は、典型的には1:5～5:1の重量比でアルコール+シリコーンの混合物からなる。

自動洗濯機で用いられるいかなる洗剤組成物においても、泡は洗濯機からあふれるほど生じるべきではない。起泡抑制剤は利用されるならば起泡抑制量で存在することが好ましい。“起泡抑制量”とは、組成物の処方業者が起泡を十分に抑制しうるこの起泡抑制剤の量を選択して、自動洗濯機で使用上低い起泡性の洗濯洗剤にすることを意味する。本組成物は通常0～約5%の起泡抑制剤を含む。起泡抑制剤として利用されるとき、モノカルボン脂肪酸及びその塩は典型的には洗剤組成物の約5重量%以内の量で存在する。好ましくは約0.5～約3%の脂肪モノカルボキシレート起泡抑制剤が利用される。シリコーン起泡抑制剤は典型的には洗剤組成物の約2.0重量%以内の量で利用されるが、それ以上の量でも用いてよい。この上限は、主にコストを最小に抑えられるかという関心と、起泡を有効に抑制する上でより低い量での有効性のために、性質上実際的である。好ましくは約0.01～約1%、更に好ましくは約0.25～約0.5%のシリコーン起泡抑制剤が用いられる。本発明で用いられるこれらの重量%値には、ポリオルガノシロキサンと組合せて利用されるあらゆるシリカと、利用されるあらゆる補助物質を含めている。リン酸モノステアリル起泡抑制剤は組成物の約0.1～約2重量%の範囲内

の量で通常利用される。炭化水素起泡抑制剤は典型的には約0.01～約5.0%の範囲内の量で利用されるが、それより高いレベルでも使用できる。アルコール起泡抑制剤は典型的には最終組成物の0.2～3重量%で用いられる。12. 布帛柔軟剤 様々なスルー・ザ・ワッシュ(through-the-wash)布帛柔軟剤、特に1977年12月13日付で発行されたStorm及びNirschlの米国特許第4,062,647号の微細スメクタイト土と、当業界で知られる他の柔軟剤土は、布帛クリーニングと共に布帛柔軟剤効果を発揮させるために、典型的には本組成物中約0.5～約10重量%のレベルで場合により用いることができる。土柔軟剤は、例えば1983年3月1日付で発行されたCrispらの米国特許第4,375,416号及び1981年9月22日付で発行されたHarrisらの米国特許第4,291,071号明細書に開示されるようなアミン及びカチオン性柔軟剤と併用できる。

13. 他の成分 他の活性成分、キャリア、ヒドロトロープ、加工助剤、染料又は顔料、液体処方用の溶媒、固形組成物用の固形フィラー等を含めた、洗剤組成物で有用な様々な他の成分が、本組成物中に含有させることができる。高起泡性が望まれるならば、C<sub>10</sub>～C<sub>16</sub>アルカノールアミドのような起泡増進剤も、典型的には1～10%レベルで組成物中に配合できる。C<sub>10</sub>～C<sub>14</sub>モノエタノール及びジエタノールアミドがこのような起泡増進剤の典型的クラスについて例示する。このような起泡増進剤と高起泡性補助界面活性剤、例えば前記のアミンオキシド、ベタイン及びスルタインとの併用も有利である。所望であれば、MgC<sub>12</sub>、MgSO<sub>4</sub>等のような可溶性マグネシウム塩が、追加の起泡性を出して、油脂除去性能を高めるために、典型的には0.1～2%のレベルで添加できる。本組成物で用いられる様々な洗浄成分は、場合により、上記成分を多孔質疎水性基材に吸収させ、それから上記基材を疎水性コーティングでコートすることにより、更に安定化させることができる。好ましくは、洗浄成分は多孔質基材中に吸収される前に界面活性剤と混合される。使用時に、洗浄成分は基材から水性洗浄液中に放出され、そこでそれは意図された洗浄機能を発揮する。この技術を更に詳細に説明するために、多孔質疎水性シリカ（商標名SIPERNAT

④D10、DeGussa）はC<sub>13-15</sub>エトキシル化アルコールEO(7)ノニオン系界面活性剤3～5%を含有したタンパク質分解酵素溶液と混合される。典型的には、酵素/界面活性剤溶液はシリカの重量×2.5である。得られた粉末はシリコーン油中で攪拌しながら分散される（500～12,500範囲の様々なシリコーン油粘度が使用できる）。得られたシリコーン油分散液は乳化されるか、又は最終洗剤マトリックスに加えられる。このようにして、前記酵素、漂白剤、漂白活性剤、漂白触媒、光活性剤、染料、蛍光剤、布帛コンディショナー及び加水分解性界面活性剤のような成分が、液体洗濯洗剤組成物を含めた洗剤で使用

のために“保護”することができる。液体洗剤組成物は、キャリアとして水及び他の溶媒を含有することができる。メタノール、エタノール、プロパノール及びイソプロパノールで例示される低分子量一級又は二級アルコールが適切である。一価アルコールが界面活性剤を溶解させる上で好ましいが、2～約6の炭素原子と2～約6のヒドロキシ基を有するようなポリオール（例えば、1,3-プロパンジオール、エチレングリコール、グリセリン及び1,2-プロパンジオール）も使用できる。組成物は5～90%、典型的には10～50%のこのようなキャリアを含有することができる。本洗剤組成物は、水クリーニング操作で使用中に、洗浄水が約6.5～約11、好ましくは約7.5～10.5のpHを有するように製造されることが好ましい。液体皿洗い製品处方物は、好ましくは約6.8～約9.0のpHを有する。洗濯製品は、典型的にはpH9～11である。勧められる使用レベルでpHをコントロールするための技術には、緩衝剤、アルカリ、酸等の使用があり、当業者に周知である。本発明をより容易に理解してもらうために、下記例が参考にされるが、それは説明だけのためにあって、範囲に制限を加えようというものではない。

香料A

香料成分	大体の B.P. (°C)	C log P	Wt%
サリチル酸ベンジル	300	4.383	20
エチレンブラシレート	332	4.554	20
ガラキソリド・50% (a)	+300	5.482	20
ヘキシルシンナムアルデヒド	305	5.473	20
テトラヒドロリナール	191	3.517	20
合計100			

(a) 安息香酸ベンジル中50%溶液。香料AはB.P. > 250°C及びC log P > 3.0を有する持続性香料成分約80%を含有している。

香料B

香料成分	大体の B.P. (°C)	C log P	Wt%
酢酸ベンジル	215	1.960	4
サリチル酸ベンジル	300	4.383	12
クマリン	291	1.412	4
エチレンブラシレート	332	4.554	10
ガラキソリド・50% (a)	+300	5.482	10
ヘキシルシンナムアルデヒド	305	4.853	20
リリアール	258	3.858	15
メチルジヒドロイソジャスモート	+300	3.009	5
γ-ヘ-メチルヨノン	252	4.309	10
バチヨリアルコール	283	4.530	4
テトラヒドロリナール	191	3.517	6
合計100			

(a) 組成物中で重要でないミリスチン酸イソプロピル中50%溶液として用いられる。香料BはB.P. > 250°C及びC log P > 3.0を有する持続性香料成分約86%を含有している。

例 I この例は上記香料处方を含有した重質顆粒洗剤について示す。ここで示された典型的顆粒洗剤中の成分は、下記表Iで示されている。

	(重量%)		
	1	2	3
<u>ベース処方</u>			
C <sub>12-13</sub> 直鎖アルキルベンゼンスルホネート (Na)	9.0	9.0	5.0
C <sub>14-15</sub> アルキルエトキシ (EO=0.6) サルフェート (Na)	1.6	1.6	1.6
C <sub>12-18</sub> アルキルサルフェート	5.1	5.7	5.7
ポリアクリレート (MW=4500)	3.2	3.2	3.2
アルミノシリケート	26.2	26.3	26.3
ケイ酸ナトリウム	0.6	0.6	0.6
炭酸ナトリウム	27.9	21.9	21.1
硫酸ナトリウム	8.9	8.9	8.9
蛍光増白剤	0.2	0.2	0.2
ポリエチレングリコール (MW=4000)	1.7	1.7	1.7
<u>アドミックス</u>			
ペルボレート	1.0	1.0	1.0
セルラーゼ <sup>1</sup> (5CEVU/g)	0.6	0.6	0.6
プロテアーゼ <sup>2</sup> (0.0062AU/g)	0.3	0.3	0.3
リバーゼ <sup>3</sup> (206LU/g)	0.2	0.2	0.2
ノニオン系	3.0	3.0	3.0
<u>スプレー</u>			
香料A	0.4	-	-
香料B	-	1.4	0.6
その他 (水及び他の副成分)	9.4	9.4	9.4
	100.0	100.0	100.0

<sup>1</sup> NOVO Industries A/S市販のCAREZYME<sup>®</sup><sup>2</sup> Caldwellら米国特許第5,185,258号によるGenecor International Inc. 製のプロテアーゼ酵素<sup>3</sup> NOVO Industries A/S市販のLIPOLASE<sup>®</sup>

ここで示されたベース処方は、Lodige及びAeromaticから各々市販されるパウダーミキサー及び流動層のような装置で、慣用的なスプレーードライ技術又は凝集を含めた様々な公知プロセスにより製造できる。凝集は現行コンパクト顆粒洗剤を製造する上で特に適しており、標準ミキサーを用いて界面活性剤ペーストを初めに形成させることを要し、その後でペーストを凝集物に凝集して、乾燥させる。このような加工処理技術は当業界で周知である。セルラーゼのような酵素をベース処方にドライミックスし、その後でここで用いられる香料をベース処方にスプレーして、ここで例示された最終顆粒洗剤組成物を形成させる。例II この例は上記香料を含有した液体洗濯洗剤組成物について示す。表IIは液体洗濯洗剤の様々な成分について示している。

	(重量%)		
	4	5	6
C <sub>14-15</sub> アルキルエトキシ (EO=2.25) サルフェート	18.0	18.0	18.0
N-メチル-N-1-デオキシグルシルコアミド	5.0	5.0	5.0
ノニオン系 <sup>1</sup>	2.0	2.0	2.0
クエン酸	3.0	3.0	3.0
オレイン酸	2.0	2.0	2.0
エタノール	2.2	2.2	2.2
ホウ酸	3.5	3.5	3.5
モノエタノールアミン	1.1	1.1	1.1
1,2-プロパンジオール	8.0	8.0	8.0
ナトリウムクメンサルフェート	3.0	3.0	3.0
水酸化ナトリウム	3.8	3.8	3.8
ポリアクリレート	1.2	1.2	1.2
プロテアーゼ <sup>2</sup> (0.145AU/g)	0.3	0.3	0.3
リバーゼ <sup>3</sup> (200LU/g)	0.3	0.3	0.3
セルラーゼ <sup>4</sup> (7.5CEVU)	0.3	0.3	0.3
香料A	0.3	-	-
香料B	-	0.3	0.3
その他 (水、増白剤等)	45.0	45.0	45.0
	100.0	100.0	100.0

<sup>1</sup> Stoll Oil Company 市販のNeodol 23-9<sup>2</sup> Caldwellら米国特許第5,185,258号によるGenecor International Inc. 製のプロテアーゼ酵素<sup>3</sup> NOVO Industries A/S市販のLIPOLASE<sup>®</sup><sup>4</sup> NOVO Industries A/S市販のCAREZYME<sup>®</sup>

例III この例は本発明による香料を含有した固形洗剤について示す。ここで例示された固形洗剤は、汚れた布帛を手洗いする上で適するように、標準押出しプロセスにより製造する。表IIIは固形洗剤中の様々な成分について示している。

	(重量%)		
	7	8	9
C <sub>12-13</sub> 直鎖アルキルベンゼンスルホネート (Na)	10.0	10.0	10.0
C <sub>14-15</sub> アルキルサルフェート (Na)	6.0	6.0	6.0
C <sub>14-15</sub> アルキルエトキシ (EO=0.6) サルフェート (Na)	3.0	1.0	3.0
トリポリリン酸ナトリウム	1.0	1.0	7.0
ビロリン酸ナトリウム	1.0	1.0	7.0
炭酸ナトリウム	25.0	25.0	25.0
アルミノシリケート (水和ゼオライトA~1.5μ)	5.0	5.0	5.0
カルボキシメチセルロース (Na)	0.2	1.2	0.2
ポリアクリレート (MW=1400) (Na)	0.2	0.2	0.2
増白剤	0.2	0.2	0.2
プロテアーゼ <sup>1</sup>	0.3	0.3	0.3
セルラーゼ <sup>2</sup>	0.3	0.3	0.3
リバーゼ <sup>3</sup>	0.3	0.3	0.3
香料A	0.4	-	-
香料B	-	0.4	0.4
その他 (水、フィラー及び他の副成分)	35.1	35.1	35.1
	100.0	100.0	100.0

<sup>1</sup> Caldwellら米国特許第5,105,258号によるGenecor International Inc. 製のプロテアーゼ酵素<sup>2</sup> NOVO Industries A/S市販のCAREZYME<sup>®</sup><sup>3</sup> NOVO Industries A/S市販のLIPOLASE<sup>®</sup>

例IV いくつかの追加液体洗剤組成物を製造する。これら組成物の処方は表IVで示されている。

表IV  
液体洗剤組成物

成 分	A	B	C	D
C <sub>12</sub> - C <sub>15</sub> アルキルサルフェート	-	19.0	21.0	-
C <sub>12</sub> - C <sub>15</sub> アルキルエトキシル化サルフェート	23.0	4.0	4.0	25.0
C <sub>12</sub> - C <sub>14</sub> N - メチルグルカミド	9.0	9.0	9.0	9.0
C <sub>12</sub> - C <sub>14</sub> 脂肪アルコールエトキシレート	6.0	6.0	6.0	6.0
C <sub>12</sub> - C <sub>15</sub> 脂肪酸	9.0	8.8	14.0	14.0
無水クエン酸	6.0	4.5	3.5	3.5
ジエチレントリアミンベンタエチレン ホスホン酸 (DTPA)	1.0	1.0	2.0	2.0
モノエタノールアミン	13.2	12.7	12.8	11.0
プロパンジオール	12.7	14.5	13.1	10.0
エタノール	1.8	1.8	4.7	5.4
酵素 (プロテアーゼ、リバーゼ、セルラーゼ)	2.4	2.4	2.0	2.0
テレフタレートベースポリマー	0.5	0.5	0.5	0.5
ホウ酸	2.4	2.4	2.8	2.8
2 - プチルオクタノール	2.0	2.0	2.0	2.0
DC3421R (1)	0.3	0.4	0.3	0.4
FF400R (2)				
ポリ (4 - ビニルビリジン) - N - オキシド (PVNO)	-	-	0.5	0.5
N - ビニルビロリドン/N - ビニルイミダゾール コポリマー - MW10,000 (PVPVI)	0.3	0.3	-	-
Tinopal UNPA-GX 増白剤	0.075	0.21	-	-
Tinopal SBH-GX 増白剤	-	-	0.21	0.075
香料A	1.1	0.2	-	-
香料B	-	-	0.15	0.14
水&その他	残り100%まで			

(1) DC3421はDow Corning から市販されるシリコーン油である

(2) Dow Corning から市販されるシリコーングリコール乳化剤である

例V 表Vで示された処方を有する濃縮ビルダー入り重質液体洗剤組成物を製造する。

表V  
液体洗剤組成物

成 分	A	B
C <sub>14-15</sub> アルキルポリエトキシレート (2. 25) スルホン酸	23.00	12.50
C <sub>12-13</sub> 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸	-	11.46
1, 2 - プロパンジオール	10.50	3.97
モノエタノールアミン	12.50	3.55
C <sub>12-13</sub> アルキルポリエトキシレート (6. 5)	6.00	1.78
エタノール	3.80	1.75
ポリヒドロキシC <sub>12-14</sub> 脂肪酸アミド	9.00	-
C <sub>12-14</sub> ココナツ脂肪酸	9.00	2.60
クエン酸	6.00	6.04
DTPA	0.95	-
ギ酸ナトリウム	0.14	-
ホウ酸	2.4	1.0
テトラエチレンベンタアミンエトキシレート (1.5 - 1.8)	1.00	1.44
汚れ放出ポリマー	0.46	-
酵素 (プロテアーゼ、リバーゼ、セルラーゼ)	2.55	2.27
シリコーン消泡組成物	0.04	0.02
ポリ (4 - ビニルビリジン) - N - オキシド (PVNO)	0.10	0.10
増白剤 - Tinopal UNPA-GX	0.21	0.20
香料A	0.1	-
香料B	-	0.14
水及びその他副成分	残り100%まで	

例VI いくつかのコンパクト顆粒洗剤組成物を製造する。これら組成物の処方は表VIで示されている。

表VI  
顆粒洗剤組成物

成 分	A	B	C
C <sub>11</sub> - C <sub>14</sub> 直鎖アルキルベンゼンスルホネート	11.40	-	-
C <sub>12</sub> - C <sub>15</sub> アルキルアルコキシル化サルフェート	-	10.00	-
C <sub>12</sub> - C <sub>14</sub> N - メチルグルカミド	-	-	12.00
タロウアルキルサルフェート	1.80	1.80	1.80
C <sub>45</sub> アルキルサルフェート	2.00	3.00	3.00
7回エトキシル化C <sub>45</sub> アルコール	4.00	4.00	4.00
11回エトキシル化タロウアルコール	1.60	1.80	1.80
分散剤	0.67	0.01	0.01
シリコーン流体	0.80	0.80	0.80
クエン酸三ナトリウム	14.00	14.00	14.00
クエン酸	3.00	3.00	3.00
ゼオライト	32.50	32.50	32.50
マレイン酸アクリル酸コポリマー	5.00	5.00	5.00
セルラーゼ (活性タンパク質)	0.03	0.03	0.03
アルカラーゼ/BAN	0.60	0.60	0.60
リバーゼ	0.16	0.16	0.16
ケイ酸ナトリウム	2.00	2.10	2.00
硫酸ナトリウム	1.50	1.50	1.50
ポリ (4 - ビニルビリジン) - N - オキシド (PVNO)	0.10	0.10	-
N - ビニルビロリドン/N - ビニルイミダゾール コポリマー - MW10,000 (PVPVI)	-	-	0.20
増白剤 - Tinopal UNPA-GX	0.20	-	0.20
増白剤 - Tinopal SBH-GX	-	0.20	-
香料A	0.1	-	-
香料B	-	0.2	0.14
その他 (水、副成分等)	残り100%まで		

例VII 表VIIで示された組成を有する濃縮重質顆粒洗剤製品を製造する。

表VII  
コンパクト顆粒洗剤

成 分	Wt%
C <sub>14-15</sub> アルキルエトキシルホン酸	5.44
C <sub>12-13</sub> 直鎖アルキルスルホン酸	12.70
C <sub>12-14</sub> アルキルエトキシレート	0.50
アルミノシリケート (7.6%)	25.40
ポリアクリレート	3.12
Tinopal UNPA-GX 増白剤	0.27
PEG - 8000 (5.0%)	1.53
シリコーン起泡抑制剤	0.02
酵素	1.29
クエン酸	3.50
ペルボレート	2.00
PVNO	0.10
香料B	0.10
水分/硫酸ナトリウム/エステチック/NaCO <sub>3</sub> /副成分、未反応物質	残り100%まで

アニオン系である上記例中の諸成分は、それらの塩形、典型的にはナトリウムで存在する。このように本発明を詳細に記載してきたが、様々な変更が本発明の範囲から逸脱せずに行え、本発明が明細書で記載されたことに限定されるとみなされることは、当業者にとり明らかであろう。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/US 95/13581A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C11D3/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classifier symbols)  
IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 545 556 (QUEST INTERNATIONAL NEDERLAND BV) 9 June 1993 see page 2, line 14 - page 8, line 3; examples 1-4 ---	1-9, 11-13
X	EP,A,0 430 315 (UNILEVER NV) 5 June 1991 see page 2, line 20 - page 3, line 37; examples 1-3 ---	1-9, 11-13
X	EP,A,0 332 260 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 13 September 1989 see page 9, line 20 - page 10, line 21; examples 1-8 ---	1,3-9,13
A	WO,A,92 08780 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 29 May 1992 see examples 1-3 ---	1,3-9,13
		-/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
1 February 1996	12.02.1996
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2940, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer Doolan, G

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/US 95/13581

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 334 666 (UNION CAMP CORPORATION) 27 September 1989 see page 2, line 35 - page 6, line 10; examples 1-5 ---	1,4-9,13
A	EP,A,0 325 457 (KAO CORPORATION) 26 July 1989 see page 3, line 39 - page 5, line 12; examples 1,2 -----	1,10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Info. taken on patent family members

International Application No.  
PCT/US 95/13581

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-545556	09-06-93	CA-A-	2082281	09-05-93
		JP-A-	5255689	05-10-93
		ZA-A-	9208578	06-05-94
EP-A-430315	05-06-91	AU-B-	648039	14-04-94
		AU-B-	6319890	11-04-91
		JP-A-	3131696	05-06-91
EP-A-332260	13-09-89	US-A-	4954285	04-09-90
WO-A-9208780	29-05-92	AU-B-	9053891	11-06-92
		CA-A-	2096254	15-05-92
		CN-A-	1062375	01-07-92
		EP-A-	0557419	01-09-93
		JP-T-	6502669	24-03-94
		NZ-A-	240572	22-12-94
		TR-A-	26092	15-12-94
EP-A-334666	27-09-89	AU-B-	3164989	28-09-89
		JP-A-	2070797	09-03-90
EP-A-325457	26-07-89	JP-A-	1185399	24-07-89
		JP-A-	1193397	03-08-89
		DE-D-	68920336	16-02-95
		DE-T-	68920336	10-08-95
		ES-T-	2065984	01-03-95
		US-A-	4992198	12-02-91